

(12) 特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局(43) 国際公開日
2003年12月24日 (24.12.2003)

PCT

(10) 国際公開番号
WO 03/107409 A1(51) 国際特許分類⁷:
21/316, C23C 16/42, H05H 1/42

H01L 21/31,

(71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 積水
化学工業株式会社 (SEKISUI CHEMICAL CO., LTD.)
[JP/JP]; 〒530-0047 大阪府 大阪市北区西天満 2-4-4
Osaka (JP).

(21) 国際出願番号: PCT/JP03/07548

(22) 国際出願日: 2003年6月13日 (13.06.2003)

(25) 国際出願の言語: 日本語

(26) 国際公開の言語: 日本語

(30) 優先権データ:
特願2002-174638 2002年6月14日 (14.06.2002) JP
特願2002-197780 2002年7月5日 (05.07.2002) JP
特願2002-299710 2002年10月11日 (11.10.2002) JP

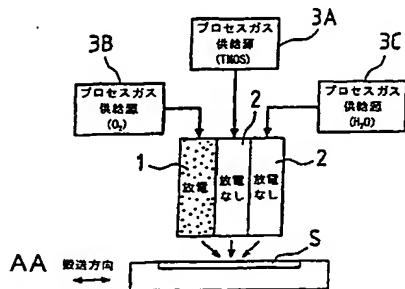
(72) 発明者; および

(75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 江口 勇司
(EGUCHI, Yuji) [JP/JP]; 〒192-0906 東京都 八王子市
北野町 593-8 積水化学工業株式会社内 Tokyo (JP). 中
島 節男 (NAKAJIMA, Setsuo) [JP/JP]; 〒192-0906 東京
都 八王子市北野町 593-8 積水工業株式会社内 Tokyo
(JP). 伊藤 巧 (ITO, Takumi) [JP/JP]; 〒601-8105 京都府
京都市南区上烏羽上調子町 2-2 積水化学工業株式
会社内 Kyoto (JP). 川崎 真一 (KAWASAKI, Shinichi)

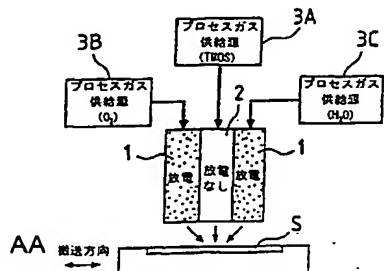
[続葉有]

(54) Title: OXIDE FILM FORMING METHOD AND OXIDE FILM FORMING APPARATUS

(54) 発明の名称: 酸化膜形成方法及び酸化膜形成装置



(57) Abstract: An apparatus for forming an oxide film on the surface of a substrate (S) by a CVD method under a condition of pressure around the atmospheric pressure. The apparatus comprises gas supply sources (3A, 3B) for supplying a process gas of two components: a source gas (A) comprising a silicon-containing gas such as TMOS or MTMOS and a reaction gas (B) comprising an oxidizing gas such as O₂ or N₂O and a discharge process unit (1). The process gas (B) discharge-processed by the discharge process unit and the process gas (A) not discharge-processed are mixed near the surface of the substrate. As a result, an oxide film having favorable film quality and coverage properties can be formed at a high film-forming rate by a CVD under the atmospheric pressure. It is more preferable to mix H₂O gas discharge-processed or not discharge-processed.



3B...PROCESS GAS SUPPLY SOURCE (O₂)
3A...PROCESS GAS SUPPLY SOURCE (TMOS)
3C...PROCESS GAS SUPPLY SOURCE (H₂O)
1...DISCHARGE
2...NO DISCHARGE
AA...DIRECTION OF TRANSPORT

[続葉有]



[JP/JP]; 〒192-0906 東京都 八王子市北野町 593-8 積水化学工業株式会社内 Tokyo (JP).

(84) 指定国 (広域): ヨーロッパ特許 (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IT, LU, MC, NL, PT, RO, SE, SI, SK, TR).

(74) 代理人: 橋本 清 (HASHIMOTO, Kiyoshi); 〒102-0072 東京都 千代田区飯田橋 2-8-5 多幸ビル九段 6 階 Tokyo (JP).

添付公開書類:
— 国際調査報告書

2 文字コード及び他の略語については、定期発行される各 PCT ガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語のガイダンスノート」を参照。

(81) 指定国 (国内): CA, CN, KR, US.

(57) 要約:

大気圧近傍の圧力条件での CVD 法により基板 S の表面に酸化膜を形成する装置において、TMOS、MTMOS 等のシリコン含有ガスからなる原料ガス (A)、O₂、N₂O 等の酸化性ガスからなる反応ガス (B) という 2 成分のプロセスガスを供給するガス供給源 3 A、3 B と、放電処理部 1 を備える。放電処理部 1 にて放電処理したプロセスガス (B) に、プロセスガス (A) を放電処理せずに基板表面付近で混合することによって、常圧下での CVD 法において、膜質・カバレッジ性が良好な酸化膜を速い成膜速度で形成する。さらに、放電処理した又は放電処理しない H₂O ガスを混合すると、より好ましい。

明 細 書

酸化膜形成方法及び酸化膜形成装置

5 技術分野

本発明は、大気圧近傍の圧力下での化学気相成長法（CVD：Chemical Vapor Deposition）によって、基板の表面に酸化膜を形成する酸化膜形成方法及びそれを実施する酸化膜形成装置に関する。

10 背景技術

シリコンウェーハ、電子回路基板等の基板の表面にシリコン酸化膜（ SiO_2 ）を形成する方法としては、従来、テトラメトキシシラン（TMOS： $\text{Si}(\text{OCH}_3)_4$ ）及び酸素（ O_2 ）を使用する低圧プラズマCVD法、テトラエトキシシラン（TEOS： $\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$ ）及びオゾン（ O_3 ）を使用する常圧熱CVD法が主として採用されている。しかし、これらの酸化膜形成方法では、膜質及びカバレッジ性の何れをも良好とするには、改善すべき点が多々あった。

このような点を考慮して、特公平08-6181号公報（以下、特許文献1という。）には、TEOSと低濃度のオゾンガスとの混合ガスを基板表面において高濃度のオゾンガスと混合して、又、特開平08-306683号公報（以下、特許文献2という。）には、TEOSとオゾンガスと H_2O ガスとの混合ガスを基板表面に吹き付けて成膜を行うことにより、水分、水素、炭素等の含有量が少なく、しかも、カバレッジ性の良好なシリコン含有絶縁膜を形成する方法が開示されている。

又、特開 2001-144084 号公報（以下、特許文献 3 という。）には、TMO S と酸化性ガスとをプラズマ化して成膜を行うことにより、水分、水素、炭素等の含有量が少なく、しかも、カバレッジ性の良好なシリコン含有絶縁膜を形成する方法が開示されている。

- 5 そして、この公報に記載の方法では、温度、圧力、高周波電圧、反応ガス流量等のパラメータを適宜調整することによって、膜質、カバレッジ性及び成膜速度を制御している。

- 10 しかし、上記特許文献 1 及び 2 に開示された酸化膜形成方法は、常圧熱 CVD 法によるものであることから、成膜速度が遅いとともに、リーク電流値が大きいという問題がある。

一方、上記特許文献 3 に開示された酸化膜形成方法は、低圧下で実施するものであることから、真空状態に保持するための設備が必要となる上に、真空状態にするまでに長時間を要するため、生産性が悪いという問題がある。

- 15 又、特許文献 3 には、低圧下で実施することが開示されているだけであって、常圧下で実施することは何等開示されていない。

- 20 そこで、本発明者等は、試験的に、TMO S 及び O₂ 系ガスを常圧下でプラズマ化して酸化膜を形成したところ、TEOS 及び O₃ 系ガスを使用する常圧熱 CVD 法と比較して、成膜速度及び膜質は改善されたものの、依然として十分に満足できるような結果は得られなかった。これは、低圧下でプラズマ化する場合におけるパラメータがそのまま常圧下では適用できないためと考えられる。特に、電極に数百 kHz の高周波電圧を常圧下で印加した場合、膜質を良好とし、膜の絶縁破壊を阻止することは困難であるからと考えられる。

ところで、常圧下でプラズマ CVD 法により基板表面に酸化膜を形成する

方法として、（１）原料ガスと酸素ガスとの混合ガスをプラズマ励起させた後、基板に吹き付けて酸化膜を形成する方法、（２）プラズマ励起された原料ガスに酸素ガスを混合し、その混合ガスをさらにプラズマ励起して基板に酸化膜を形成する方法が考えられる。

- 5 しかし、前記成膜方法（１）及び（２）によれば、プラズマ空間中で電極（プラズマ発生用）そのものに成膜されるため、ガスが有効利用されず、高い成膜速度が得られない。又、電極付着物が大量に発生するため、メンテナンス間隔が短くなるという欠点がある。

- 10 又、ガス流の影響が強くて粘性流領域（常圧）においては、別々にプラズマ励起した複数種のガスを単純に同一個所に集中させて吹き付けても、それぞれが層流として分離して流れてしまうため、かかる方法はそのまま採用することはできない。

- 15 本発明は、かかる従来における問題点に鑑みて為されたものであり、常圧下でのＣＶＤ法によって酸化膜を形成した場合にあっても、膜質、カバレッジ性が良好な酸化膜を速い成膜速度で形成することができる酸化膜形成方法及びその方法を実施する酸化膜形成装置を提供することを目的とする。

 本発明は、又、酸化膜を速い成膜速度で形成できるとともに、メンテナンス間隔を長くすることができる酸化膜形成方法及びその方法を実施する酸化膜形成装置を提供することを目的とする。

20

発明の開示

 原料ガスは、プラズマ化すると直ちに反応するため、プラズマ空間経過中に電極への付着物や反応物の粒子となって消費されることにより、成膜速度を低下させ、薄膜中に不純物が混入する原因となり、頻繁なメンテナンスが

必要な原因となると考えられる。

かかる点をも考慮し、上記目的を達成するため、本発明者等は、種々研究、実験を重ねた結果、常圧下でのプラズマCVD法においては、TMOSをプラズマ中に投入せずに噴出させ、一方、放電処理した O_2 を別個に噴出させ、

- 5 TMOSと O_2 とを結果的に基板表面付近で合流させ、混合することによって、膜質、カバレッジ性が良好な酸化膜を速い成膜速度で形成することができることを見出した。

- プラズマ空間を通過することによって活性種となった反応ガスに原料ガスを合流させれば、この活性種となった反応ガスと原料ガスとが接触すること
10 によって反応し、成膜が行われるので、原料ガスが成膜反応に効率的に使用され、電極付着物や不純物の発生を防ぐことができる。従って、酸化膜を高い成膜速度で得ることができ、しかもメンテナンス間隔を長くすることができる。

- 又、本発明者等は、さらに種々研究、実験を重ねた結果、常圧下でのプラ
15 ズマCVD法においては、TMOSをプラズマ中に投入せずに、放電処理した O_2 と基板表面付近で混合するとともに、放電処理した又は放電処理しない H_2O ガスを添加することにより、膜質、カバレッジ性がより良好な酸化膜を速い成膜速度で形成することを見出した。

- 尚、 H_2O を添加した際の詳しい反応機構については不明な部分が多いが、
20 H_2O が活性な酸素種と出会うことにより、酸化力が非常に強いとされているOHラジカルが生成されること、あるいはTMOS（MTMOS（メチルトリメトキシシラン： $CH_3Si(OCH_3)_3$ ）も含む）が、 H_2O との反応性が非常に高い $SiOCH_3$ 基を有することがポイントになっていると考えられる。

本発明は、以上のような点に着目し、放電処理しないTMO S又はMTMO S等の原料ガスに、放電処理した O_2 または N_2O 等の反応ガスを基板表面付近で混合することにより、膜質、カバレッジ性がともに良好な酸化膜を速い成膜速度で形成することができる酸化膜形成方法及び酸化膜形成装置を

5 現した。

すなわち、本発明の酸化膜形成方法は、大気圧近傍の圧力下でのCVD法によって基板の表面に酸化膜を形成する方法であって、原料ガス(A)、反応ガス(B)という2成分のプロセスガスを使用し、放電処理をしていないプロセスガス(A)に、放電処理をしたプロセスガス(B)を、基板の表面

10 付近で混合するようにしたことを特徴とする。

又、本発明の酸化膜形成装置は、大気圧近傍の圧力下でのCVD法によって基板の表面に酸化膜を形成する装置であって、原料ガス(A)、反応ガス(B)という2成分のプロセスガスを供給するプロセスガス供給源と、放電処理部とから構成され、放電処理をしていないプロセスガス(A)に、前記

15 放電処理部において放電処理をしたプロセスガス(B)を、基板の表面付近で混合するようにしたことを特徴とする。

又、本発明は、放電処理しないTMO S又はMTMO S等の原料ガスに、放電処理した O_2 又は N_2O 等の反応ガスを基板表面付近で混合するとともに、放電処理した又は放電処理しない H_2O ガスを添加することにより、膜質、

20 カバレッジ性がともにより良好な酸化膜を速い成膜速度で形成することができる酸化膜形成方法及び酸化膜形成装置を実現した。

その具体的な構成は、次に示す通りである。

すなわち、本発明の酸化膜形成方法は、大気圧近傍の圧力下でのCVD法によって基板の表面に酸化膜を形成する方法であって、原料ガス(A)、反

応ガス（B）、 H_2O ガス（C）という3成分のプロセスガスを使用し、放電処理をしていないプロセスガス（A）及びプロセスガス（C）に、放電処理をしたプロセスガス（B）を、基板の表面付近で混合するようにしたこと
を特徴とする。

- 5 又、本発明の酸化膜形成方法は、大気圧近傍の圧力下でのCVD法によって基板の表面に酸化膜を形成する方法であって、原料ガス（A）、反応ガス（B）、 H_2O ガス（C）という3成分のプロセスガスを使用し、放電処理をしていないプロセスガス（A）に、各々個別に放電処理をしたプロセスガス（B）及びプロセスガス（C）を、基板の表面付近で混合するようにしたこと
10 ことを特徴とする。

- 又、本発明の酸化膜形成方法は、大気圧近傍の圧力下でのCVD法によって基板の表面に酸化膜を形成する方法であって、原料ガス（A）、反応ガス（B）、 H_2O ガス（C）という3成分のプロセスガスを使用し、放電処理をしていないプロセスガス（A）に、放電処理をしたプロセスガス（B）と
15 プロセスガス（C）との混合ガスを、基板の表面付近で混合するようにしたこと
を特徴とする。

- 又、本発明の酸化膜形成方法は、大気圧近傍の圧力下でのCVD法によって基板の表面に酸化膜を形成する方法であって、原料ガス（A）、反応ガス（B）、 H_2O ガス（C）という3成分のプロセスガスを使用し、放電処理
20 をしていないプロセスガス（A）とプロセスガス（C）との混合ガスに、放電処理をしたプロセスガス（B）を、基板の表面付近で混合するようにしたこと
を特徴とする。

そして、本発明の酸化膜形成装置は、大気圧近傍の圧力下でのCVD法によって基板の表面に酸化膜を形成する装置であって、原料ガス（A）、反応

ガス (B)、 H_2O ガス (C) という 3 成分のプロセスガスを供給するプロセスガス供給源と、放電処理部とから構成され、放電処理をしていないプロセスガス (A) 及びプロセスガス (C) に、放電処理部において放電処理をしたプロセスガス (B) を、基板の表面付近で混合するようにしたことを特

5 徴とする。

又、本発明の酸化膜形成装置は、大気圧近傍の圧力下での CVD 法によって基板の表面に酸化膜を形成する装置であって、原料ガス (A)、反応ガス (B)、 H_2O ガス (C) という 3 成分のプロセスガスを供給するプロセスガス供給源と、放電処理部とから構成され、放電処理をしていないプロセス

10 ガス (A) に、各々個別の放電処理部において放電処理をしたプロセスガス (B) 及びプロセスガス (C) を、基板の表面付近で混合するようにしたことを特徴とする。

又、本発明の酸化膜形成装置は、大気圧近傍の圧力下での CVD 法によって基板の表面に酸化膜を形成する装置であって、原料ガス (A)、反応ガス (B)、 H_2O ガス (C) という 3 成分のプロセスガスを供給するガス供給

15 源と、放電処理部とから構成され、放電処理をしていないプロセスガス (A) に、放電処理部において放電処理をしたプロセスガス (B) とプロセスガス (C) との混合ガスを、基板の表面付近で混合するようにしたことを特徴とする。

20 又、本発明の酸化膜形成装置は、大気圧近傍の圧力下での CVD 法によって基板の表面に酸化膜を形成する装置であって、原料ガス (A)、反応ガス (B)、 H_2O ガス (C) という 3 成分のプロセスガスを供給するプロセスガス供給源と、放電処理部とから構成され、放電処理をしないプロセスガス (A) とプロセスガス (C) との混合ガスに、放電処理部において放電処理

をしたプロセスガス (B) を、基板の表面付近で混合するようにしたことを特徴とする。

本発明の酸化膜形成方法及び装置において、前記原料ガス (A) としては、TMOS、MTMOS等のシリコン含有ガスを使用することができる。

5 また、前記反応ガス (B) としては、 O_2 、 N_2O 等の酸化性ガスを使用することができる。

本発明の酸化膜形成方法及び装置において、CVD法に使用するプロセスガスのうち、前記プロセスガス (B) の量がプロセスガス全体の50重量%以上であり、かつ前記プロセスガス (A) と前記プロセスガス (C) との重量比 [プロセスガス (A) / プロセスガス (C)] が1/100~1/0.02であることが好ましい。

10

プロセスガス (B) の O_2 または N_2O が50重量%よりも少ないと膜質が低下する。また、重量比 [プロセスガス (A) / プロセスガス (C)] が1/100よりも少ない場合、すなわちプロセスガス (A) に対してプロセスガス (C) を多くしても膜質を良くする効果が飽和してしまう。一方、重量比 [プロセスガス (A) / プロセスガス (C)] が1/0.02よりも大きいと膜質向上の効果が見られない。

15

本発明の酸化膜形成方法及び装置において、前記3成分のプロセスガスの供給総量が1~300SLMであることが好ましい。プロセスガスの供給総量がこの範囲よりも少ないと成膜速度が遅くなる。また、その範囲よりも多いとガス流が乱れ、均一な成膜ができなくなる。

20

本発明の酸化膜形成方法及び装置において、さらに、TMP、TEP等のリン含有ガス又はTMB、TEB等のボロン含有ガスというプロセスガス (D) をプロセスガス (A) と混合して使用してもよい。

TMP、TEP等のリン含有ガス、TMB、TEB等のボロン含有ガス(D)を混合すれば、Pドーピングシリコン酸化膜、Bドーピングシリコン酸化膜、B、Pドーピングシリコン酸化膜等を形成することができる。これらの酸化膜は、非ドーピングのシリコン酸化膜に比較して応力を大幅に低減することができるため、厚膜を形成する場合に極めて有効である。また、イオンのゲッタリング効果を奏するため、保護膜としても有効である。

本発明の酸化膜形成装置において、前記放電処理部と基板載置部に載置された基板表面との距離は0.5～30mmであることが好ましい。

本発明の酸化膜形成装置において、基板を載置する基板載置部と前記放電処理部とを相対的に一方向に又は両方向に移動させることにより、基板を片道搬送又は往復搬送できるようにするとともに、その基板搬送経路の途中に放電処理しないプロセスガスのガス噴出口を配置し、そのガス噴出口の基板搬送方向に対して前方部及び後方部に放電処理したプロセスガスのガス噴出口を配置する構成としてもよい。

ここで、基板載置部が移動する構成としてもよく、放電処理部が移動する構成としてもよく、それら両者が移動する構成としてもよい。

そして、基板搬送方向に対して前方部及び後方部に配置したガス噴出口から噴出される放電処理したプロセスガスは、同一のプロセスガスであってもよい。

本発明の酸化膜形成方法において、プラズマ空間通過後の反応ガスと原料ガスとの合流ガスの流れを、被処理面に沿って流れるガス流とすることが好ましい。

このようにすれば、合流したガスが混合しながら次々と反応を行い、基板の被処理面に薄膜を形成していく。ここで、上記の流れを作り出すことによ

り、合流したガスが混合する時間と反応に必要な時間が確保され、その反応は基板のすぐ側で行われるため、優先的に薄膜形成に消費されることになる。従って、金属含有ガスを無駄にせず、成膜速度を向上させることができる。なお、基板の被処理面が平面ならば、その平面に略平行な流れを作ることが

5 好ましい。

以上のような合流ガスのガス流を実現する方法として、排気機構により、前記合流ガスが基板の被処理面に沿って流れるガス流を形成するように排気制御を行うという方法を挙げることができる。

本発明の酸化膜形成方法において、前記原料ガスと反応ガスの導入流量の
10 合計流量と、基板の被処理面に沿って流れるガス流の流量を略同量とすることが好ましい。また、反応ガスとして、酸素、窒素または水素のいずれかのガスを用いることが好ましい。

本発明の酸化膜形成装置は、原料ガスとその原料ガスと反応する反応ガスを用いる酸化膜形成装置であって、常圧でプラズマ空間を発生させる電極と、
15 そのプラズマ空間に反応ガスを供給する反応ガス供給源と、前記プラズマ空間を通過した反応ガスの吹出口近傍に原料ガスを供給する金属含有ガス供給源と、前記プラズマ空間を通過した反応ガスと原料ガスの合流ガスが流れる方向を排気制御する排気機構を備えていることによって特徴づけられる。

本発明の酸化膜形成装置によれば、プラズマ空間を通過することにより活性種となった反応ガスに原料ガスを合流させ、この活性種と原料ガスが接触
20 することにより反応して成膜が行われるので、原料ガスが成膜反応に効率的に使われ、電極付着物や不純物の発生を防ぐことができる。従って、酸化膜を高い成膜速度で得ることができ、しかもメンテナンス間隔を長くすることができる。

さらに、合流ガスが流れる方向が基板の被処理面に沿う方向となるように排気制御を行うことにより、合流したガスが混合しながら次々と反応を行い、基板の被処理面に薄膜を形成していく。ここで、上記の流れを作り出すことにより、合流したガスが混合する時間と反応に必要な時間が確保され、その

5 反応は基板のすぐ側で行われるため、優先的に薄膜形成に消費されることになる。原料ガスを無駄にせず、成膜速度を向上させることができる。被処理面が平面ならば、その平面に略平行な流れを作ることが好ましい。

本発明の酸化膜形成装置において、排気機構を、前記プラズマ空間を通過した反応ガスと原料ガスが合流する個所から、合流ガスの流路（基板の被処

10 理面に沿った流路）を隔てた側方であって、プラズマ空間に近い側に配置することが好ましい。

このように配置することにより、プラズマ空間を経て活性化された反応ガスが作る流れと、活性化されていない原料ガスが作る流れとの比較において活性化されたガスの流れが短くなり、活性種は原料ガスの流れと接触・混合

15 してから被処理面に到達することになる。この配置は、活性化されたガスを失活させずに、原料ガスと接触させつつ基板表面に到達させるために有効である。

尚、以上の排気機構の配置においては、排気機構が設けられていない側からの外部空気の巻き込みが問題になる場合も考えられる。これを防止するには、排気機構を前記合流個所の両側に配置して、その合流個所から排気機構

20 に至る合流ガス流路のうち、プラズマ空間に近い側、すなわち、反応ガスのガス噴出口に近い側の流路のコンダクタンスが大きくなるという構成を採用すればよい。このように、2つの流路にコンダクタンス差を作り、プラズマ

空間に近い側の流路をメインの流れとすることで、活性種は原料ガスの流れと接触・混合してから被処理面に到達するようにする。

本発明の酸化膜形成装置は、原料ガスとその原料ガスと反応する反応ガスを用いる酸化膜形成装置であって、常圧でプラズマ空間を発生させる電極を

5 2組有し、各々のプラズマ空間に反応ガスを供給する反応ガス供給源と、前記2つのプラズマ空間を通過した反応ガスが吹き出される2つの吹出口の間に原料ガスを供給する原料ガス供給源を備えていることをことによって特徴づけられる。なお、2つのプラズマ空間は対称にして、反応ガス供給量も等しくすることが好ましい。

10 本発明の酸化膜形成装置によれば、原料ガスの両端にプラズマ化した反応ガスの吹出口を配置することにより、外部空気の巻き込みを防止することと、活性種が原料ガスの流れと接触・混合してから被処理面に到達することを両立している。すなわち、上記配置とすることにより、自然に押し出されるガス流れによって、外部空気の巻き込みが防止され、活性種が原料ガスの流れ
15 と接触・混合してから被処理面に到達することになる。

本発明の酸化膜形成装置において、2つの反応ガス吹出口から合流ガスの流路を隔てた両側に排気機構が配置しておくこと、積極的に被処理面に沿ったガス流れを制御したり、反応後のガスを回収したりすることもできる。

本発明の各酸化膜形成装置において、ガス整流板を設けて基板の被処理面
20 に沿った合流ガス流路を形成するようにしてもよい。

さらに、セラミック多孔質製のガス整流板を用い、このガス整流板から不活性ガスを吹き出すという構成を採用することもできる。ガス整流板には合流後の混合ガスが接触するため、反応物の付着が起こりやすいが、ガス整流板から不活性ガスを吹き出すことで、そのような付着を防止するために有効

である。不活性ガスとしては、窒素、アルゴン、ヘリウム等を挙げることができる。

以上の特徴を有する本発明の酸化膜形成方法及び装置は、半導体装置においてシリコン含有絶縁膜（シリコン酸化膜）を形成するのに有効に利用する

5 ことができる。

次に、本発明の酸化膜形成方法及び酸化膜形成装置について、更に詳細に説明する。

本発明にいう大気圧近傍の圧力とは、 $1.0 \times 10^4 \sim 1.1 \times 10^4 \text{ Pa}$ の圧力を意味するが、特には、圧力調整が容易で、装置構成が簡便になる

10 $3.31 \times 10^4 \sim 10.397 \times 10^4 \text{ Pa}$ とするのが好ましい。

本発明において、酸化膜を形成する際、基板は所定温度に加熱、保持しておくが、その加熱温度は $100 \sim 500^\circ\text{C}$ とするのが好ましい。

本発明に用いる放電処理部としては、一对の電極間に電界を印加することによりグロー放電プラズマを発生させる放電装置等を挙げることができる。

15 電極の材質としては、例えば、鉄、銅、アルミニウム等の金属単体、ステンレス、真鍮等の合金、或いは金属間化合物等が挙げられる。

電極の形態としては、電界集中によるアーク放電が発生するのを防止するため、プラズマ空間（電極間）の距離が一定となるような形態、特には、平板型電極を平行に対向配置させるのが好ましい。

20 又、プラズマを発生させる電極（対向電極）は、一对のうち少なくとも一方の対向面に固体誘電体が配置されている必要がある。この際、固体誘電体と設置される側の電極が密着し、かつ、接する電極の対向面を完全に覆うようにすることが好ましい。固体誘電体によって覆われずに電極同士が直接対向する部位があると、そこからアーク放電が生じやすくなる。

上記固体誘電体の形状は、板状、シート状又はフィルム状の何れであつてもよい。固体誘電体の厚みは、0.01～4mmであることが好ましい。固体誘電体の厚みが厚すぎると、放電プラズマを発生するのに高電圧を要することがあり、厚みが薄すぎると、電圧印加時に絶縁破壊が起こり、アーク放
5 電が発生することがある。

尚、固体誘電体は、溶射法によって電極表面にコーティングされた膜であつてもよい。

上記固体誘電体の材質としては、例えば、ポリテトラフルオロエチレン、ポリエチレンテレフタレート等のプラスチック、ガラス、二酸化珪素、酸化
10 アルミニウム、二酸化ジルコニウム、二酸化チタン等の金属酸化物、チタン酸バリウム等の複酸化物等が挙げられる。

又、固体誘電体は、比誘電率が2以上（25℃環境下、以下同じ）であることが好ましい。比誘電率が2以上の固体誘電体の具体例としては、ポリテトラフルオロエチレン、ガラス、金属酸化膜等を挙げることができる。さら
15 に高密度の放電プラズマを安定して発生させるためには、比誘電率が10以上の固体誘電体を用いることが好ましい。比誘電率の上限は特に限定されるものではないが、現実の材料では18,500程度のものが知られている。
上記比誘電率が10以上である固体誘電体としては、例えば、酸化チタニウム5～50重量%、酸化アルミニウム50～95重量%で混合された金属酸
20 化物被膜、または、酸化ジルコニウムを含有する金属酸化物被膜からなるものを挙げることができる。

対向電極間の距離は、固体誘電体の厚さ、印加電圧の大きさ、プラズマを利用する目的等を考慮して適宜決定されるが、0.1～50mm、特に、0.1～5mmとするのが好ましい。電極間の距離が0.1mm未満である

と、電極間に間隙を形成して設置するのが困難となり、一方、5 mmを超えると、放電プラズマを均一に発生させ難くなる。さらに好ましくは、放電が安定しやすい0.5～3 mmである。

上記電極間には、高周波、パルス波、マイクロ波等の電圧を印加して、プラズマを発生させるが、パルス電圧を印加することが好ましく、特に、電圧の立ち上がり時間及び立ち下がり時間が10 μ s以下、特に1 μ s以下のパルス電圧を印加するのが好ましい。10 μ sを超えると、放電状態がアーク放電に移行しやすく、不安定なものとなり、パルス電圧による高密度プラズマ状態を保持しにくくなる。

- 10 又、立ち上がり時間及び立ち下がり時間が短いほど、プラズマ発生の際のガスの電離が効率よく行われるが、40 ns未満の立ち上がり時間のパルス電圧を実現することは、実際には困難である。立ち上がり時間及び立ち下がり時間のより好ましい範囲は50 ns～5 μ sである。

- 15 尚、立ち上がり時間とは、電圧の絶対値が連続して増加する時間、立ち下がり時間とは、電圧の絶対値が連続して減少する時間をいうものとする。

上記パルス電圧による電界強度は、1～1000 kV/cm、特に、200～300 kV/cmとするのが好ましい。電界強度が1 kV/cm未満であると、成膜処理に時間がかかり過ぎ、1000 kV/cmを超えると、アーク放電が発生しやすくなる。

- 20 又、パルス電圧による電流密度は、10～500 mA/cm²、特に、50～500 mA/cm²とするのが好ましい。

上記パルス電圧の周波数は、0.5 kHz以上であることが好ましい。0.5 kHz未満であると、プラズマ密度が低いため、成膜処理に時間がかかり過ぎるからである。上限は特に限定されないが、常用されている13.56

MHz、試験的に使用されている500MHzといった高周波数帯域でも構わない。負荷との整合性のとり易さや取扱い性を考慮すると、500kHz以下とするのが好ましい。このようなパルス電圧を印加することにより、処理速度を大きく向上させることができる。

5 上記パルス電圧における1パルスの継続時間は、200 μ s以下であることが好ましく、より好ましくは、0.5~200 μ sである。200 μ sを超えると、アーク放電に移行し易く、不安定な状態となるからである。ここで、1パルスの継続時間とは、ON/OFFの繰り返しからなるパルス電圧における、1パルスの連続するON時間を言う。

10 又、継続時間の間隔は、0.5~1000 μ s、特に、0.5~500 μ sとするのが好ましい。

本発明において使用するプロセスガスは、少なくとも、原料ガス(A)及び反応ガス(B)という2成分のプロセスガスを必須とする。さらに、H₂Oガス(C)を添加して3成分とすれば、より好ましい。

15 原料ガス(A)としては、TMOS、MTMOS等のシリコン含有ガス、TiCl₂、Ti(O-i-C₃H₇)₄などのTi系のガス、或いは、Al(C₂H₅)₃、Al(O-i-C₃H₇)₃、Al(O-Sec-C₄H₉)₃などのAl系のガス等の金属含有ガスを使用することができる。

又、反応ガス(B)としては、O₂、N₂O等の酸化性ガス、窒素、水素を
20 使用することができる。

これら原料ガス(A)、反応ガス(B)及びH₂Oガス(C)は、いずれも、希釈ガスで希釈して使用してもよい。特に、TMOS、MTMOS、H₂Oは常温常圧下では液体であるから、加熱等によって気化させた後に、希釈ガスをキャリアガスとして導入するのが好ましい。

希釈ガスとしては、例えば、窒素 (N_2) 又はアルゴン (Ar)、ヘリウム (He) 等の希ガスを使用することができる。

尚、ガス生成方式がバブリングであれば、当然に希釈されることになる。

本発明において、CVD法に使用するプロセスガスの全体のうち、反応ガス (B) が50重量%以上であり、かつ、原料ガス (A) と H_2O ガス (C) との重量比 (原料ガス (A) / H_2O ガス (C)) が $1/100 \sim 1/0.02$ であることが好ましい。

本発明において、希釈ガスを含めたプロセスガス (CVD法に使用するガス; 雰囲気調整用のガス等は除く) のトータル量 (供給総量) は、例えば2.3インチウェーハから1200mm口の基板を対象とする場合、1~300 SLMとすることが好ましい。

さらに、TMP (トリメチルフォスフェート: $PO(OCH_3)_3$)、TEP (トリエチルフォスフェート: $PO(OCH_2CH_3)_3$) 等のリン含有ガス、又は、TMB (トリメチルボレート: $B(OCH_3)_3$)、TEB (トリエチルボレート: $B(OCH_2CH_3)_3$) 等のボロン含有ガス、というプロセスガス (D) をプロセスガス (A) と混合して使用してもよい。

TMP、TEP等のリン含有ガス、TMB、TEB等のボロン含有ガス (D) を混合すれば、Pドーピングシリコン酸化膜、Bドーピングシリコン酸化膜、B、Pドーピングシリコン酸化膜等を形成することができる。これらの酸化膜は、非ドーピングのシリコン酸化膜に比較して応力を大幅に低減することができるため、厚膜を形成する場合に極めて有効である。また、イオンのゲッタリング効果を奏するため、保護膜としても極めて有効である。

本発明によると、電極間において直接大気圧下で放電を発生させることが可能であり、より単純化された電極構造、放電手順による大気圧プラズマ装

置、及び処理手法でかつ高速処理を実現することができる。また、印加電界の周波数、電圧、電極間隔等のパラメータにより各薄膜に関するパラメータも調整できる。

- さらに、印加電界の形状及び変調を含む周波数制御により選択励起が可能であり、特定化合物の成膜速度を選択的に向上させたり、不純物等の純度を制御することが可能である。

図面の簡単な説明

- 図 1 は、本発明の酸化膜形成装置の一実施形態の構成を模式的に示す図であり、図 2 ～図 10 は、本発明の酸化膜形成装置の他実施形態の構成を模式的に示す図であり、図 11 は、本発明の酸化膜形成装置の実施形態に用いる放電処理部の構成を模式的に示す図であり、図 12 は、本発明の酸化膜形成装置の実施形態に用いるガス導入部の構成を模式的に示す図であり、図 13 は、本発明の酸化膜形成装置の噴出ヘッドを模式的に示す図であり、図 14 は、本発明の酸化膜形成装置の噴出ヘッドの縦断面図であり、図 15 は、下側スリットの他実施例の縦断面図であり、図 16 は、カバレッジ性の評価方法の説明図であり、図 17 ～図 21 は、本発明の酸化膜形成装置の他実施形態の構成を模式的に示す図であり、図 22 は、本発明の実施例 14 の成膜結果を示す図で成膜速度と放電周波数との関係を示すグラフであり、図 23 は、本発明の比較例 5 の成膜結果を示す図で成膜速度と放電周波数との関係を示すグラフである。

発明を実施するための最良の形態

以下、本発明の酸化膜形成装置の好適な実施形態について、図面に基づい

て説明する。

<実施形態 1>

図 1 は、本発明の酸化膜形成装置の一実施形態の構成を模式的に示す図である。

- 5 図 1 に示す酸化膜形成装置は、2つの放電処理部 1、1、ガス導入部 2、及び 2 成分のプロセスガスを供給するためのプロセスガス供給源 (TMO S) 3 A、2つのプロセスガス供給源 (O_2) 3 B、3 B等を備えている。

- 放電処理部 1、1、ガス導入部 2 の各部は、放電処理部 1、ガス導入部 2、放電処理部 1 の順番で一方向に互いに隣接した状態で連設されており、各部
10 のガス噴出口 1 b、2 b (図 1 1、図 1 2 参照) から噴き出したプロセスガスは、基板 S の表面付近で混合するようになっている。

- 放電処理部 1 は、図 1 1 に示すように、電圧印加電極 1 1 と接地電極 1 2 からなる対向電極 1 0 を備えている。対向電極 1 0 は、紙面に対して垂直方向に延長する長尺板状を呈し、その長さは、横切って搬送される基板 S の幅
15 よりも大としてある。

対向電極 1 0 の電圧印加電極 1 1 と接地電極 1 2 とは、所定の間隔をあけて互いに平行となるように対向配置されており、これら電圧印加電極 1 1 と接地電極 1 2 との間に放電空間 D が形成される。

- 電圧印加電極 1 1 及び接地電極 1 2 の各表面は、それぞれ固体誘電体 (図
20 示せず) によって被覆されている。

対向電極 1 0 における放電空間 D の一端側にガス導入口 1 a が設けられ、他端側にガス噴出口 1 b が設けられており、そのガス導入口 1 a を通じて電圧印加電極 1 1 と接地電極 1 2 との間にプロセスガスを供給することができる。

そして、ガス供給状態で電圧印加電極 1 1 と接地電極 1 2 との間に電源 1 3 から電圧（パルス電圧）を印加することにより、電圧印加電極 1 1 と接地電極 1 2 との間にグロー放電プラズマ（常圧プラズマ）が発生し、プロセスガスが放電処理される。

- 5 その放電処理されたプロセスガスはガス噴出口 1 b から基板 S に向けて噴き出す。このガス噴出口 1 b は、搬送される基板 S を横切るスリット状に形成されており、その長さは、対向電極 1 0 の長さと略同一としてある。

- なお、図 1 1 に示す放電処理部 1 では、2 枚の電極からなる対向電極を設けているが、これに限られることなく、3 枚もしくはそれ以上の電極からなる対向電極を備えた放電処理部を用いてもよい。
- 10

- ガス導入部 2 は、図 1 2 に示すように、所定の間隔をあけて互いに平行となるように対向配置された一対の対向平板 2 1， 2 2 を備えており、一対の対向平板 2 1， 2 2 間にガス通過路 2 0 が形成されている。ガス通過路 2 0 の一端側である入口側と他端側である出口側がそれぞれガス導入口 2 a とガス噴出口 2 b となっており、そのガス導入口 2 a からガス通過路 2 0 内に供給されたプロセスガスは、ガス通過路 2 0 内でガス流れが整えられた後に、ガス噴出口 2 b から基板 S に向けて噴き出す。なお、ガス導入部 2 では放電処理は行わない。
- 15

- 本実施形態においては、放電処理部 1， 1 及びガス導入部 2 は、図 2 に示すように、4 つの平板型電極 4 a， 4 b， 4 c， 4 d を平行に対向配置した構成としてあり、中央側 2 つの電極 4 b， 4 c にはパルス電圧が印加され、外側 2 つの電極 4 a， 4 d は接地されている。
- 20

2つの放電処理部1, 1は、一対の対向電極4a, 4b及び一対の対向電極4c, 4dから構成され、電極4a, 4b間及び電極4c, 4d間には放電空間Dが画成されている。

5 ガス導入部2は、一対の対向電極4b, 4cから構成され、電極4b, 4c間にはガス通過路20が画成されている。一対の対向電極4b, 4cは、電源13に対して並列に接続されているので、この電極4b, 4c間は非放電空間となるのである。

10 本実施形態においては、プロセスガス供給源(TMOS)3Aは、図3に示すように、シリコン含有原料貯留槽31にキャリアガスボンベ32を配管を介して接続した構成としてあり、キャリアガスボンベ32から流出したキャリアガスをシリコン含有原料貯留槽31に導入し、キャリアガスとともに気化したシリコン含有ガスを供給するようになっている。

シリコン含有原料としてはTEOS又はTMOSを、キャリアガスとしては不活性ガスの一つである窒素(N_2)ガスを使用している。

15 又、プロセスガス供給源(O_2)3Bは、図4に示すように、超純水貯留槽33に酸素ボンベ34を配管を介して接続した構成としてあり、酸素ボンベ34から流出した酸素(O_2)ガスを超純水貯留槽33に導入し、酸素(O_2)ガスとともに気化した超純水(H_2O)を供給するようになっている。

20 尚、超純水を使用することなく、酸素(O_2)ガスのみをプロセスガス(B)として噴出ヘッドに供給するようにしてもよい。

そして、この実施形態においては、図1に示すように、各放電処理部1, 1のガス導入口1aに各プロセスガス供給源(O_2)3B, 3Bが接続され、ガス導入部2のガス導入口2aにプロセスガス供給源(TMOS)3Aが接続されており、プロセスガス供給源3B, 3Bからの O_2 を放電処理部1, 1

にて放電処理を行い、その放電処理をした O_2 と、プロセスガス供給源 3 A から供給され、ガス導入部 2 を通過した TMO S（放電処理なし）とを、基板 S の表面付近で混合することにより、基板 S の表面にシリコン酸化膜（Si O_2 ）を形成する。

- 5 このように、この実施形態によれば、 O_2 を放電処理したガスに、放電処理をしていない TMO S を混合しているので、膜質・カバレッジ性がともに良好なシリコン酸化膜を速い成膜速度で形成することができる。

＜実施形態 2＞

- 10 図 5 は、本発明の酸化膜形成装置の他実施形態の構成を模式的に示す図である。

図 5 に示す酸化膜形成装置は、放電処理部 1、2 つのガス導入部 2、2、及び 3 成分のプロセスガスを供給するためのプロセスガス供給源（TMO S）3 A、プロセスガス供給源（ O_2 ）3 B、プロセスガス供給源（ H_2O ）3 Cなどを備えている。

- 15 放電処理部 1、ガス導入部 2、2 の各部は、放電処理部 1、ガス導入部 2、ガス導入部 2 の順番で一方向に互いに隣接した状態で連設されており、各部のガス噴出口 1 b、2 b（図 1 1、図 1 2 参照）から噴き出したプロセスガスは基板 S の表面付近で混合するようになっている。

- 20 放電処理部 1 及びガス導入部 2 には、前記した実施形態 1 と同様に、図 1 1 及び図 1 2 に示す構造のものが使用されている。

そして、この実施形態においては、図 5 に示すように、放電処理部 1 のガス導入口 1 a にプロセスガス供給源（ O_2 ）3 B が接続され、各ガス導入部 2、2 のガス導入口 2 a にそれぞれプロセスガス供給源（TMO S）3 A 及びプロセスガス供給源（ H_2O ）3 C が接続されており、プロセスガス供給源 3

Bからの O_2 を放電処理部1にて放電処理を行い、その放電処理をした O_2 と、プロセスガス供給源3A、3Cから供給され各ガス導入部2を通過したTMO S及び H_2O （いずれも放電処理なし）とを、基板Sの表面付近で混合することにより、基板Sの表面にシリコン酸化膜（ SiO_2 ）を形成する。

- 5 このように、この実施形態によれば、 O_2 を放電処理したガスに、放電処理をしていないTMO S及び H_2O を混合しているので、膜質・カバレッジ性がともに良好なシリコン酸化膜を速い成膜速度で形成することができる。

<実施形態3>

- 10 図6は、本発明の酸化膜形成装置の他実施形態の構成を模式的に示す図である。

図6に示す酸化膜形成装置は、2つの放電処理部1、1、ガス導入部2、及び3成分のプロセスガスを供給するためのプロセスガス供給源（TMO S）3A、プロセスガス供給源（ O_2 ）3B、プロセスガス供給源（ H_2O ）3Cなどを備えている。

- 15 放電処理部1、1及びガス導入部2の各部は、放電処理部1、ガス導入部2、放電処理部1の順番で一方向に互いに隣接した状態で連設されており、各部のガス噴出口1b、2b（図11、図12参照）から噴き出したプロセスガスは基板Sの表面付近で混合するようになっている。

- 20 放電処理部1及びガス導入部2には、前記した実施形態1と同様に、図11及び図12に示す構造のものが使用されている。

そして、この実施形態においては、各放電処理部1、1のガス導入口1aにそれぞれプロセスガス供給源（ O_2 ）3B及びプロセスガス供給源（ H_2O ）3Cが接続され、ガス導入部2のガス導入口2aにプロセスガス供給源（TMO S）3Aが接続されており、各プロセスガス供給源3B、3Cから

の O_2 と H_2O とをそれぞれ個別の放電処理部 1, 1 にて放電処理を行い、それら放電処理をした O_2 と及び H_2O と、プロセスガス供給源 3 A から供給されガス導入部 2 を通過した T M O S (放電処理なし) とを、基板 S の表面付近で混合することにより、基板 S の表面にシリコン酸化膜 (SiO_2) を形成する。

このように、この実施形態によれば、 O_2 と H_2O とを個別に放電処理し、それら放電処理をしたガスに、放電処理をしていない T M O S を混合しているので、膜質・カバレッジ性がともに良好なシリコン酸化膜を速い成膜速度で形成することができる。

10 <実施形態 4>

図 7 は、本発明の酸化膜形成装置の他実施形態の構成を模式的に示す図である。

図 7 に示す酸化膜形成装置は、放電処理部 1、ガス導入部 2、プロセスガス (T M O S) を供給するプロセスガス供給源 3 A、及び、2 成分のプロセスガスを混合した混合ガス ($O_2 + H_2O$) を供給する混合ガス供給源 3 B C などを備えている。

放電処理部 1 とガス導入部 2 とは一方向に互いに隣接した状態で連設されており、各部のガス噴出口 1 b, 2 b (図 1 1、図 1 2 参照) から噴き出したプロセスガスは基板 S の表面付近で混合するようになっている。

20 放電処理部 1 及びガス導入部 2 には、前記した実施形態 1 と同様に、図 1 1 及び図 1 2 に示す構造のものが使用されている。

そして、この実施形態においては、放電処理部 1 のガス導入口 1 a に混合ガス供給源 3 B C が接続され、ガス導入部 2 のガス導入口 2 a にプロセスガス供給源 3 A が接続されており、混合ガス供給源 3 B C からの混合ガス (O_2

+H₂O)を放電処理部1にて放電処理を行い、その放電処理をした混合ガス(O₂+H₂O)と、プロセスガス供給源3Aから供給されガス導入部2を通過したTMOS(放電処理なし)とを、基板Sの表面付近で混合することにより、基板Sの表面にシリコン酸化膜(SiO₂)を形成する。

5 このように、この実施形態によれば、O₂とH₂Oとの混合ガスを放電処理し、その放電処理をした混合ガスに、放電処理をしていないTMOSを混合しているので、膜質・カバレッジ性がともに良好なシリコン酸化膜を速い成膜速度で形成することができる。また、ガス導入部は1つでよいので、コストを抑えることができる。

10 <実施形態5>

図8は、本発明の酸化膜形成装置の他実施形態の構成を模式的に示す図である。

図8に示す酸化膜形成装置は、放電処理部1、ガス導入部2、プロセスガス(O₂)を供給するプロセスガス供給源3B、プロセスガス供給源(TMOS)3A、及びプロセスガス供給源(H₂O)3Cを備えている。なお、TMOSとH₂Oは反応性が非常に高いので、プロセスガス供給源3A及びプロセスガス供給源3Cからそれぞれ供給されたTMOSとH₂Oをガス導入部2の直前で混合して、その混合ガス(TMOS+H₂O)をガス導入部2に供給する。

20 放電処理部1とガス導入部2とは一方向に互いに隣接した状態で連設されており、各部のガス噴出口1b、2b(図11、図12参照)から噴き出したプロセスガスは基板Sの表面付近で混合するようになっている。

放電処理部1及びガス導入部2には、前記した実施形態1と同様に、図11及び図12に示す構造のものが使用されている。

そして、この実施形態においては、放電処理部 1 のガス導入口 1 a にプロセスガス供給源 3 B が接続され、ガス導入部 2 のガス導入口 2 a にプロセスガス供給源 3 A 及びプロセスガス供給源 3 C が接続されており、プロセスガス供給源 3 B からの O_2 を放電処理部 1 にて放電処理を行い、その放電処理をした O_2 と、プロセスガス供給源 3 A 及びプロセスガス供給源 3 C から供給され、ガス導入部 2 を通過した混合ガス ($TMOS + H_2O$: 放電処理なし) とを、基板 S の表面付近で混合することにより、基板 S の表面にシリコン酸化膜 (SiO_2) を形成する。

このように、この実施形態によれば、放電処理を行った O_2 に、放電処理をしていない混合ガス ($TMOS + H_2O$) を混合しているので、膜質・カバレッジ性がともに良好なシリコン酸化膜を速い成膜速度で形成することができる。

<実施形態 6>

図 9 は、本発明の酸化膜形成装置の他実施形態の構成を模式的に示す図である。

図 9 に示す酸化膜形成装置は、2つの放電処理部 1、1、ガス導入部 2、プロセスガス ($TMOS$) を供給するプロセスガス供給源 3 A、及び混合ガス ($O_2 + H_2O$) を供給する2つの混合ガス供給源 3 B C、3 B Cなどを備えている。

放電処理部 1、1 及びガス導入部 2 の各部は、放電処理部 1、ガス導入部 2、放電処理部 1 の順番で一方向に互いに隣接した状態で連設されており、各部のガス噴出口 1 b、2 b (図 11、図 12 参照) から噴き出したプロセスガスは基板 S の表面付近で混合するようになっている。

放電処理部 1 及びガス導入部 2 には、前記した実施形態 1 と同様に、図 1

1 及び図 1 2 に示す構造のものが使用されている。

そして、この実施形態においては、各放電処理部 1, 1 のガス導入口 1 a にそれぞれ混合ガス供給源 3 B C, 3 B C が接続され、ガス導入部 2 のガス導入口 2 a にプロセスガス供給源 (T M O S) 3 A が接続されており、各混合ガス供給源 3 B C, 3 B C からの混合ガス ($O_2 + H_2O$) をそれぞれ個別の放電処理部 1, 1 にて放電処理を行い、それら放電処理をした混合ガス ($O_2 + H_2O$) と、プロセスガス供給源 3 A から供給されガス導入部 2 を通過した T M O S (放電処理なし) とを、基板 S の表面付近で混合することにより、基板 S の表面にシリコン酸化膜 (SiO_2) を形成する。

10 このように、この実施形態によれば、 O_2 と H_2O との混合ガス (2 系統) をそれぞれ個別に放電処理し、それら放電処理をした混合ガスに、放電処理をしていない T M O S を混合しているので、膜質・カバレッジ性がともに良好なシリコン酸化膜を速い成膜速度で形成することができる。

15 ここで、以上の各実施形態においては、基板 S を各図の左右方向 (ガス導入部のガス通過路と直交する方向) に搬送しながら C V D 処理を行う。

なお、以上の各実施形態では、プロセスガス (原料ガス) として T M O S を用いているが、これに替えて M T M O S を用いても同等の効果を得ることができる。また、プロセスガス (反応ガス) である O_2 に替えて N_2O を用いても同等の効果を得ることができる。

20 <実施形態 7>

図 1 0 は、本発明の酸化膜形成装置の他実施形態の構成を模式的に示す図である。

図 1 0 に示す酸化膜形成装置は、図 5 に示す酸化膜形成装置の構成に加え、さらに、プロセスガス (T M P) を供給するプロセスガス供給源 3 D を備え

ている。プロセスガス供給源 3 A から供給された TMOS とプロセスガス供給源 3 D から供給された TMP とをガス導入部 2 より前で混合して、その混合ガス (TMOS + TMP) をガス導入部 2 に供給する。

この実施形態によれば、TMP を TMOS に混合しているので、P がドー
5 プされたシリコン酸化膜を形成することができる。そして、この P ドープシリコン酸化膜は、非ドーパのシリコン酸化膜と同様、膜質・カバレッジ性が共に良好である。

なお、この実施形態では、図 5 に示す酸化膜形成装置の構成に加え、さらに、TMP を供給するプロセスガス供給源 3 D を備えているが、図 6 乃至図
10 9 に示す酸化膜形成装置の構成に、TMP を供給するプロセスガス供給源 3 D を備えるようにしてもよい。

また、プロセスガス (D) として、TMP 以外に、TEP、TMB、TEB を使用してもよい。

<実施形態 8>

15 図 17 は、本発明の酸化膜形成装置の他実施形態の構成を模式的に示す図である。

図 17 に示す酸化膜形成装置は、電圧印加電極 11 と接地電極 12 からなる対向電極 10、対向平板 21、電源 13、反応ガス供給源 3 F、金属含有ガス供給源 3 E 及び排気機構 6 等を備えている。

20 対向電極 10 の電圧印加電極 11 と接地電極 12 とは、所定の間隔をあけて互いに平行となるように対向配置されており、これら一対の電極 11, 12 間にプラズマ空間 P が形成される。電圧印加電極 11 及び接地電極 12 の各表面はそれぞれ固体誘電体 (図示せず) によって被覆されている。

対向電極 1 0 にはガス導入口 1 a とガス吹出口 1 b が設けられている。ガス導入口 1 a には反応ガス供給源 3 F が接続されており、電圧印加電極 1 1 と接地電極 1 2 との間に反応ガスを供給することができる。なお、対向電極 1 0 を構成する電圧印加電極 1 1 及び接地電極 1 2 は長方形の平板電極であり、ガス吹出口 1 b の形状は紙面奥行き方向に細長い長方形となっている。

対向平板 2 1 は、対向電極 1 0 の接地電極 1 2 の側方に設けられている。対向平板 2 1 は、接地電極 1 2 に対して所定の間隔をあけて対向した状態で配置されており、この対向平板 2 1 と接地電極 1 2 との間にガス通過路 2 0 が形成されている。ガス通過路 2 0 には金属含有ガス供給源 3 E からの金属含有ガスが供給され、供給された金属含有ガスは、ガス吹出口 1 b から吹き出されるプラズマ空間 P 通過後の反応ガスと合流するようになっている。

対向平板 2 1 は、対向電極 1 0 の電圧印加電極 1 1 及び接地電極 1 2 と同一の形状（長方形）・寸法の平板であり、ガス通過路 2 0 の出口形状は対向電極 1 0 のガス吹出口 1 b と同様に紙面奥行き方向に細長い長方形となっている。なお、平行平板 2 1 は金属製または絶縁材料製のいずれであってもよい。

排気機構 6 は、対向電極 1 0 の電圧印加電極 1 1 の側方に配置されており、対向電極 1 0 及び対向平板 2 1 と基板 S との間のガスを同一方向（図 1 中左方）に強制的に排気する。排気機構 6 には例えばブロー等が用いられる。

そして、以上の構造の酸化膜形成装置において、対向電極 1 0 のガス吹出口 1 b 及びガス通過路 2 0 の出口と対向する位置に基板 S を置き、次いで排気機構 6 によって対向電極 1 0 及び対向平板 2 1 と基板 S との間を一方向に強制的に排気し、さらにガス通過路 2 0 に金属含有ガス供給源 3 E からの金属含有ガス（例えば T M O S 、 T E O S 等）を供給するとともに、電圧印加

電極 1 1 と接地電極 1 2 との間に反応ガス供給源 3 F から反応ガス（例えば O_2 等）を供給する。この状態で、電圧印加電極 1 1 と接地電極 1 2 との間に電源 1 3 からの電界（パルス電界）を印加して電圧印加電極 1 1 と接地電極 1 2 との間にプラズマ空間 P を発生させ、反応ガスをプラズマ励起する。

- 5 このプラズマ空間 P を通過した反応ガス（励起状態）及びガス通過路 2 0 を通過した金属含有ガスは基板 S に向けて吹き出す。ここで、この実施形態では排気機構 6 によって一方向に強制排気を行っているので、プラズマ空間 P を通過した反応ガスとガス通過路 2 0 から吹き出した金属含有ガスとの合流ガスは、均一に混合された状態で基板 S の被処理面に略平行なガス流となり、
- 10 排気機構 6 の配置側（図 1 7 中左側）に向けて一方向に流れる。

このように、この実施形態によれば、プラズマ空間 P を通過することにより活性種となった反応ガスに金属含有ガスを合流させ、この活性種と金属含有ガスが接触することにより反応して成膜が行われるので、金属含有ガスが成膜反応に効率的に使われ、電極付着物や不純物の発生を防ぐことができる。

- 15 従って、金属含有薄膜の成膜速度を産業上利用可能な速度にまで高めることができ、しかもメンテナンス間隔を長くすることができる。

- なお、図 1 7 に示す酸化膜形成装置では、放電空間 P と金属含有ガスのガス通過路 2 0 を平行にかつ基板 S の被処理面に垂直に配置したが、この構造に限られることなく、例えば、放電空間 P と金属含有ガスのガス通過路 2 0
- 20 とが角度を持って合流するようになされていたり、合流ガスが基板 S の被処理面に対して斜めに吹き付けられるような構造を採用してもよい。

<実施形態 9>

図 1 8 は、本発明の酸化膜形成装置の他実施形態の構成を模式的に示す図である。

この実施形態では、図 1 7 の構成に加えて、対向平板 2 3 の側方にも排気機構 6 を配置するとともに、対向平板 2 3 の下部を基板 S の近傍にまで延出して、対向電極 1 0 の電圧印加電極 1 1 側の排気機構 6 による排気コンダクタンスに対して、対向平板 2 3 側の排気機構 6 による排気コンダクタンスを
5 小さく（例えば $1/4$ 程度）にしたところに特徴がある。それ以外の構成は図 1 7 の実施形態と同様である。

この図 1 8 の実施形態によれば、対向電極 1 0 の電圧印加電極 1 1 側の排気コンダクタンスと対向平板 2 3 側の排気コンダクタンスを制御しているので、ガス通過路 2 0 に導入した金属含有ガスのほぼ全量を一方向（図 1 8 中
10 左方）に流すことができる。すなわち、金属含有ガスと反応ガスの導入流量の合計流量と、基板 S に略平行に流れるガス流の流量を略同量とすることができる。しかも、外部からのガスの巻き込みがなくなるので、特に、不純物の混入を嫌う場合の成膜処理に適している。

<実施形態 1 0>

15 図 1 9 は、本発明の酸化膜形成装置の他実施形態の構成を模式的に示す図である。

図 1 9 に示す酸化膜形成装置は、電圧印加電極 1 1, 1 1 と接地電極 1 2, 1 2 からなる 2 組の対向電極 1 0, 1 0、電源 1 3, 1 3、反応ガス供給源 3 F, 3 F、金属含有ガス供給源 3 E 及び排気機構 6, 6などを備えている。

20 各対向電極 1 0, 1 0 の電圧印加電極 1 1, 1 1 と接地電極 1 2, 1 2 とは、所定の間隔をあけて互いに平行となるように対向配置されている。各電圧印加電 1 1, 1 1 及び各接地電極 1 2, 1 2 の各表面はそれぞれ固体誘電体（図示せず）によって被覆されている。

対向電極 10 の電圧印加電極 11 と接地電極 12 との間（プラズマ空間 P1）には反応ガス供給源 3F からの反応ガスが供給される。また、対向電極 10 の電圧印加電極 11 と接地電極 12 との間（プラズマ空間 P2）には反応ガス供給源 3F からの反応ガスが供給される。

- 5 対向電極 10 と対向電極 10 とは、電圧印加電極 11, 11 と接地電極 12, 12 との配置が左右対称な構造（接地電極 12, 12 が内側）となっている。また、対向電極 10 の接地電極 12 と対向電極 10 の接地電極 12 とは、所定の間隔をあけて対向した状態で配置されており、これら 2 枚の接地電極 12, 12 の間にガス通過路 20 が形成されている。ガス通過路 20 に
- 10 は金属含有ガス供給源 3E からの金属含有ガスが供給される。

排気機構 6, 6 は、2 組の対向電極 10, 10 を挟んだ両側にそれぞれがガス通過路 20 の中心軸に関して線対称となる位置に配置されており、対向電極 10 側（図 19 中左側）の排気コンダクタンスと、対向電極 10 側（図 19 中右側）の排気コンダクタンスとが同じとなるように構成されている。

- 15 各排気機構 6, 6 には例えばブロワー等が用いられる。

そして、以上の構造の酸化膜形成装置において、2 組の対向電極 10, 10 の先端（吹出口）と対向する位置に基板 S を置き、次いで 2 台の排気機構 6, 6 による強制排気を行い、さらにガス通過路 20 に金属含有ガス供給源 3E からの金属含有ガス（例えば TMOS、TEOS 等）を供給するとともに、対向電極 10 の電圧印加電極 11 と接地電極 12 との間及び対向電極 10 の電圧印加電極 11 と接地電極 12 との間にそれぞれ反応ガス供給源 3F, 3F から反応ガス（例えば O_2 等）を供給する。

20

この状態で、各対向電極 10, 10 にそれぞれ電源 13, 13 からの電界（パルス電界）を印加して、電圧印加電極 11 と接地電極 12 との間及び電

圧印加電極 1 1 と接地電極 1 2 との間にプラズマ空間 P 1, P 2 を発生させて、各反応ガスをプラズマ励起する。その各プラズマ空間 P 1、P 2 を通過した反応ガス（励起状態）及びガス通過路 2 0 を通過した金属含有ガスは、各吹出口から基板 S に向けて吹き出す。ここで、この実施形態では、装置構成及び排気コンダクタンスを左右対称としているので、プラズマ空間 P 1 及び P 2 を通過し、ガス吹出口 1 1 b, 1 b から吹き出した各反応ガスのガス流のそれぞれに対し、ガス通過路 2 0 から吹き出した分流ガス（金属含有ガスの分流ガス）の流れが混合して、基板 S の被処理面に対して略平行なガス流を形成する。しかも、プラズマ空間 P 1 を通過した反応ガスとガス金属含有ガスの混合流（図 1 9 中左方へのガス流）と、プラズマ空間 P 2 を通過した反応ガスとガス金属含有ガスの混合流（図 1 9 中右方へのガス流）とは等価の状態となるので、高い成膜速度を安定して得ることができる。

なお、図 1 9 に示す構造では、2 台の排気機構 6, 6 によって強制排気を行っているが、各対向電極 1 0, 1 0 に導入する反応ガスのガス流量を同一とすれば、強制排気の有無及びガス通過路 2 0 に導入する金属含有ガスのガス流量に関係なく、プラズマ空間 P 1 を通過した反応ガスとガス金属含有ガスの混合流（図 1 9 中左方へのガス流）と、プラズマ空間 P 2 を通過した反応ガスとガス金属含有ガスの混合流（図 1 9 中右方へのガス流）との等価状態を実現することができる。

20 <実施形態 1 1>

図 2 0 は、本発明の酸化膜形成装置の他実施形態の構成を模式的に示す図である。

この実施形態では、図 1 9 の構成に加えて、対向電極 1 0, 1 0 の下端（ガス吹出側）にガス整流板 5 1 を設けたところに特徴がある。

このようにガス整流板 5 1 を設けておけば、反応ガスと金属含有ガスとの合流ガスの混合均一性及び方向性が向上し、さらにガス流の乱れも低減することができるので、金属含有薄膜の膜質及び成膜速度をより一層高めることができる。なお、このようなガス整流板を設ける場合、ガス整流板 5 1 としてセラミック多孔板を用い、その多孔板表面から N_2 ガスを吹き出すことで、ガス整流板 5 1 への膜の付着を防止しておくことが好ましい。

[実施例]

以下、本発明の酸化膜形成方法及び装置の実施例について、比較例とともに説明する。

10 <実施例 1 ～ 3 >

[装置構成]

まず、この実施例 1 ～ 3 に用いる酸化膜形成装置は、図 1 に示す構造の具体例であって、その噴出ヘッドは、図 1 3 に示すように、放電処理部 1、ガス導入部 2 及び放電処理部 1 が、この順番で一方向に互いに隣接した状態で連設されている。2 つの放電処理部 1、1 には、ガスの流動方向の上流側にそれぞれガス整流部 5 A 及び 5 C が接続されている。また、中央のガス導入部 2 にはガス整流部 5 B が接続されている。さらに、各放電処理部 1、1 の側方（図中左方及び右方）にそれぞれ排気機構 6、6 が配置されている。

基板載置部 7 は一方向に又は両方向に移動するので、基板載置部 7 に載置された基板 S は、片道搬送又は往復搬送されるようになっている。また、放電処理部 1、1 の下端は、基板 S に近接するよう配置してあり、放電処理部 1、1 と基板表面との距離は、0.5 ～ 30 mm に設定される。0.5 mm 未満とすると、基板搬送時に放電処理部 1、1 に接触する虞れがあり、30 mm を超過すると、常圧プラズマが逸散して成膜効率が大幅に低下する。特

には、2～10mmに設定するのが好ましい。

上記噴出ヘッドについて、さらに具体的に説明すれば、図14に示すように、供給されるガスの圧力分布を均一化するガス整流部5A、5B、5C、セラミック等の絶縁体からなる上側スリット8、放電処理部1、ガス導入部52及びセラミック等の絶縁体からなる下側スリット9から構成され、噴出ヘッドの周囲には排気機構6、6の排気ノズル6a、6aが付設されている。

噴出ヘッドへと供給されてきたシリコン含有ガスは、図14に示すように、ガス整流部5B、上側スリット8の流通路8bを流通し、ガス導入部2のガス通過路20に導入される。そして、下側スリット9の流出路9bを通過し、
10 噴出口2bから基板Sに向けて噴出する。

噴出ヘッドへと供給されてきた酸素(O_2)ガスは、図14に示すように、ガス整流部5A、5C、上側スリット8の流通路8a、8cを流通し、放電処理部1、1の放電空間D、Dに導入される。そして、放電空間D、Dにおいて、高周波のパルス電圧を印加されることによって、グロー放電による常圧プラズマが発生し、励起状態の酸素(O_2)ガスが下側スリット9の流出路9a、9cを通過し、噴出口1b、1bから基板Sに向けて噴出する。
15

尚、基板Sは、基板載置部7に載置され、噴出口1b、2b、1b（別の言い方をすれば、4枚の電極4a、4b、4c、4d）を横切るように搬送
20 されるようになっている。

噴出口2bから噴出したシリコン含有ガスと噴出口1b、1bから噴出した励起状態の酸素(O_2)ガスとが、基板Sの表面付近で混合、反応することによって、基板Sの表面にシリコン酸化膜(SiO_2)が形成される。

ここで、シリコン酸化膜の厚みが不十分な場合は、基板Sを往復搬送する

ようにすればよい。又、基板Sの幅が噴出ヘッドの幅より大きい場合は、噴出ヘッドが基板Sをスキャンするようにしてもよい。

一方、成膜処理後の混合ガスは、排気機構6、6の排気ノズル6a、6a内に吸入され、適宜排出される。

- 5 ここで、下側スリット9の流出路9a、9b、9cは略平行になるよう形成してあるが、図15に示す下側スリット19のように、両側の流出路19a、19cを中央の流出路19bに対して内方傾斜するように形成してもよい。このようにすれば、基板Sの表面付近でシリコン含有ガスと酸素(O_2)ガスとがより効率的に混合、反応するから、シリコン酸化膜(SiO_2)の成膜速度をより速くすることができる。
- 10

又、下側スリットにおいて、流出路の開口部の形態は、スリット状のものに限られるものではなく、丸孔、角孔等の開口を直線上に複数形成したものであってもよい。

- 上記のような酸化膜形成装置を使用し、以下のような処理条件、プロセス
- 15 ガスによって、シリコン酸化膜を形成した。ガス流量は、表1に示す通りである。

[処理条件]

- | | |
|-----------------|-----------|
| ・ 雰囲気圧力 | 95 kPa |
| ・ 基板の加熱温度 | 350°C |
| 20 搬送速度 | 80 mm/min |
| ・ 印加電圧 V_{PP} | 14.0 kV |
| ・ パルス周波数 | 20 kHz |

[プロセスガス]

- | | |
|------------|-------------|
| ・ ガス整流部 5A | $O_2 + O_3$ |
|------------|-------------|

37

- ・ ガス整流部 5 B $\text{TEOS} + \text{N}_2$
- ・ ガス整流部 5 C $\text{O}_2 + \text{O}_3$

[表 1]

		実施例 1	実施例 2	実施例 3	比較例 1	比較例 2
吹出ガス	ガス A	O ₂ +O ₃ 5L/min	O ₂ +O ₃ 10L/min	O ₂ +O ₃ 5L/min	N ₂ 5L/min	N ₂ 5L/min
		O ₃ 78g/min	O ₃ 78g/min	O ₃ 78g/min	TEOS 0.1g/min	TEOS 0.1g/min
	ガス B	N ₂ 10L/min	N ₂ 10L/min	N ₂ 5L/min	O ₂ +O ₃ 5L/min	O ₂ +O ₃ 10L/min
		TEOS 0.2g/min	TEOS 0.2g/min	TEOS 0.2g/min	O ₃ 78g/min	O ₃ 78g/min
	ガス C	O ₂ +O ₃ 5L/min	O ₂ +O ₃ 10L/min	O ₂ +O ₃ 5L/min	N ₂ 5L/min	N ₂ 5L/min
		O ₃ 78g/min	O ₃ 78g/min	O ₃ 78g/min	TEOS 0.1g/min	TEOS 0.1g/min
成膜結果	デポレート A/min	681.7	554.5	809.8	116.2	99.5

<比較例 1, 2>

実施例 1 と同様の酸化膜形成装置を使用し、プロセスガスの供給部所を変更した以外は、実施例 1 ～ 3 と同様の処理条件で、シリコン酸化膜を形成した。ガス流量は、表 1 に示す通りである。

5 [プロセスガス]

- ・ ガス整流部 1 2 a $\text{TEOS} + \text{N}_2$
- ・ ガス整流部 1 2 b $\text{O}_2 + \text{O}_3$
- ・ ガス整流部 1 2 c $\text{TEOS} + \text{N}_2$

10 実施例 1 ～ 3 及び比較例 1, 2 において、シリコン酸化膜を形成した際の成膜速度は、表 1 に示す通りであった。

表 1 を参照すると、本発明の酸化膜形成方法によれば、成膜速度は格段に速くなることが理解できる。

<実施例 4>

[装置構成]

15 この実施例 4 に用いる酸化膜形成装置は、図 9 に示す構造の具体例であって、図 1 3 に示すように、放電処理部 1、ガス導入部 2 及び放電処理部 1 が、この順番で一方向に互いに隣接した状態で連設されている。その他の構成は、実施例 1 において説明した通りである。

[処理条件]

- 20 ・ 基板：Si ウェーハ（8 inch、アルミニウム配線形成品）、基板載置部 7 にセットした状態で搬送
- ・ 基板温度：350℃
 - ・ ガス流条件
- 処理雰囲気：大気圧

ガス整流部 5 A : $O_2 = 10 \text{ SLM}$ 、 $H_2O = 0.5 \text{ g/min}$ 、 H_2O の
キャリアガスとしての $N_2 = 2 \text{ SLM}$

ガス整流部 5 B : $TMOS = 0.2 \text{ g/min}$ 、 $TMOS$ のキャリアガス
としての $N_2 = 10 \text{ SLM}$

5 ガス整流部 5 C : $O_2 = 10 \text{ SLM}$ 、 $H_2O = 0.5 \text{ g/min}$ 、 H_2O の
キャリアガスとしての $N_2 = 2 \text{ SLM}$

・放電条件 : パルス周波数 = 10 kHz 、印加電圧 $V_{pp} = 20 \text{ kV}$

・基板－放電処理部間距離 = 4 mm

・基板の搬送速度 : 200 mm/min

10

以上の装置構成・条件にて、基板 S の表面に成膜を行ったところ、 1800 Å/min の成膜速度で SiO_2 膜を得ることができた。また、成膜処理後のカバレッジ性及び膜質を下記の方法で評価した。その評価結果（成膜速度含む）及び処理条件を下記の表 2 に示す。

15 この実施例 4 では、カバレッジ性（カバレッジ = 1）が優れており、さらに膜厚も良好（耐圧 = 4.8 MV/cm ）であることがわかる。

[カバレッジ性の評価]

図 16 に示すように、アルミニウム配線 W から離れた場所の x 点の膜厚（ SiO_2 の膜厚）と、2 本のアルミニウム配線 W、W 間の y 点の膜厚をそれぞれ計測し、それら膜厚の比（ $[y \text{ 点の膜厚}] / [x \text{ 点の膜厚}]$ ）を求めて
20 評価を行う。

[膜質の評価]

耐圧（ $1 \times 10^{-7} \text{ A/cm}^2$ ）となる電界強度を計測し、その計測結果から
評価を行う。電界強度 = 3 MV/cm 以上を良好と評価する。

<比較例 3>

下記の表 2 に示すように、 H_2O を添加しないこと以外は実施例 4 と同じとして、基板 S の表面に SiO_2 膜を成膜したところ、成膜速度は $1900 \text{ \AA}/\text{min}$ で略同等であった。また、成膜処理後のカバレッジ性及び膜質を実施例 4 と同じ方法で評価した。その評価結果（成膜速度含む）を下記の表 2 に示す。

この比較例 3 では、カバレッジ性（カバレッジ＝1）は良好であり、成膜速度も実施例 4（ H_2O 添加）の場合と略同等であったが、耐圧が低い（ $2.1 \text{ MV}/\text{cm}$ ）。

10 しかし、 $TEOS/O_3$ 系の常圧熱 CVD 法によって、実施例 4 と略同一の処理条件で、基板 S の表面に SiO_2 膜を成膜したところ、成膜速度は $1000 \text{ \AA}/\text{min}$ 、耐圧は $1.7 \text{ MV}/\text{cm}$ であった。

よって、実施例 4 及び比較例 3 の何れにあっても、 $TEOS/O_3$ 系の常圧熱 CVD 法と比較すれば、膜質、成膜速度ともに格段に向上することがわ
15 かった。

<実施例 5>

下記の表 2 に示すように、実施例 4 に対して H_2O の添加量を $0.05 \text{ g}/\text{min}$ に減量したこと以外は、実施例 4 と同じとして、基板 S の表面に成膜を行ったところ、 $1500 \text{ \AA}/\text{min}$ の成膜速度で SiO_2 膜を得ることが
20 できた。また、成膜処理後のカバレッジ性及び膜質を実施例 4 と同じ方法で評価した。その評価結果（成膜速度含む）を下記の表 2 に示す。

この実施例 5 の結果から、 H_2O の添加量を $0.05 \text{ g}/\text{min}$ にまで減量しても、成膜速度（ $1500 \text{ \AA}/\text{min}$ ）及び耐圧（ $4 \text{ MV}/\text{cm}$ ）の双方において効果が発現することがわかる。

<実施例 6>

下記の表 2 に示すように、実施例 4 に対して TMOS の量を 0.1 g/min に減量し、 H_2O の添加量を 1.5 g/min に増量したこと以外は、実施例 1 と同じとして基板 S の表面に成膜を行ったところ、 1400 Å/min の成膜速度で SiO_2 膜を得ることができた。また、成膜処理後のカバレッジ性及び膜質を実施例 1 と同じ方法で評価した。その評価結果（成膜速度含む）を下記の表 2 に示す。

この実施例 6 の結果から、TMOS に対する H_2O の添加量を増量すると、減量である TMOS を $1/2$ に減量しても、良好な成膜速度（ 1400 Å/min ）が得られることがわかる。また、耐圧も良好（ 5.5 MV/cm ）であることがわかる。なお、実施例 6 よりも H_2O の添加量を多くして成膜処理を行ったところ、性能の向上は僅かであった。

<実施例 7>

下記の表 2 に示すように、実施例 4 に対して TMOS の量を 1.5 g/min に増量し、さらに H_2O の添加量も 1.0 g/min に増量したこと、及び、基板の搬送速度を倍の 400 mm/min にしたこと以外は、実施例 4 と同じとして基板 S の表面に成膜を行ったところ、 4800 Å/min という非常に速い成膜速度で SiO_2 膜を得ることができた。また、成膜処理後のカバレッジ性及び膜質を実施例 4 と同じ方法で評価した。その評価結果（成膜速度含む）を下記の表 2 に示す。

この実施例 7 の結果から、原料である TMOS の量及び H_2O の添加量とともに増量することにより、高速での成膜処理が可能になることがわかる。なお、実施例 4 に対して耐圧は低くなるものの、 H_2O 添加なしの場合（比較例 3）と比較して良好な値（ 3.5 MV/cm ）を確保することができる。

<実施例 8>

下記の表 2 に示すように、原料を MTMOS に変更したこと以外は、実施例 4 と同じとして基板 S の表面に成膜を行ったところ、 $1700 \text{ \AA}/\text{min}$ の成膜速度で SiO_2 膜を得ることができた。また、成膜処理後のカバレッジ性及び膜質を実施例 4 と同じ方法で評価した。その評価結果（成膜速度含む）を下記の表 2 に示す。

この実施例 8 の結果から、TMOS に替えて MTMOS を用いても、ほぼ同等の性能（成膜速度・膜質・カバレッジ）を確保できることがわかる。

<実施例 9>

10 下記の表 2 に示すように、 O_2 を N_2O に変更したこと以外は、実施例 4 と同じとして、基板 S の表面に成膜を行ったところ、 $1600 \text{ \AA}/\text{min}$ の成膜速度で SiO_2 膜を得ることができた。また、成膜処理後のカバレッジ性及び膜質を実施例 4 と同じ方法で評価した。その評価結果（成膜速度含む）を下記の表 2 に示す。

15 この実施例 9 の結果から、 O_2 に替えて N_2O を用いても、ほぼ同等の性能（成膜速度・膜質・カバレッジ）を確保できることがわかる。

[表 2]

	実施例 4	比較例 3	実施例 5	実施例 6	実施例 7	実施例 8	実施例 9
Si原料	TMOS	←	←	←	←	MTMOS	TMOS
g/min	0.2	←	←	0.1	1.5	0.2	←*1
O ₂ SLM	10+10	←	←	←	←	←	←
N ₂ SLM	2+10+2	←	←	←	←	←	←
H ₂ O g/min	0.5+0.5	0	0.05+0.05	1.5+1.5	1.0+1.0	0.5+0.5	
成膜速度 A/min	1800	1900	1500	1400	4800	1700	1600
カバーレージ	1	1	1	1	0.9	1	1
耐圧 MV/cm	4.8	2.1	4	5.5	3.5	4.5	4.6

*1 N₂O

<比較例 4>

下記の表 3 に示すように、実施例 4 に対して、ガス整流部 5 A 及びガス整流部 5 C の各 O_2 量をそれぞれ 2 SLM に減量し、ガス整流部 5 A 及びガス整流部 5 C の各 N_2 量（キャリアガス量）をそれぞれ 10 SLM に増量したこと
5 以外は、実施例 4 と同じとして基板 S の表面に SiO_2 膜を成膜したところ、成膜速度は $900 \text{ \AA}/\text{min}$ に低下した。また、成膜処理後のカバレッジ性及び膜質を実施例 4 と同じ方法で評価した。その評価結果（成膜速度含む）を下記の表 3 に示す。

この比較例 4 では、カバレッジ性（カバレッジ＝1）は良好であるが、成
10 膜速度は実施例 4 と比べて遅く、また耐圧も低い（ $2.4 \text{ MV}/\text{cm}$ ）。

<実施例 10>

図 13 のガス整流部 5 A～5 C のガス流調整を以下の条件としたこと以外は、実施例 4 と同じとして基板 S の表面に成膜を行ったところ、 $1800 \text{ \AA}/\text{min}$ の成膜速度で SiO_2 膜を得ることができた。また、成膜処理後のカ
15 バレッジ性及び膜質を実施例 4 と同じ方法で評価した。その評価結果（成膜速度含む）下記の表 3 に示す。

・ガス整流部 5 A 及び 5 C： $O_2=10 \text{ SLM}$

・ガス整流部 5 B： $TMOS=0.2 \text{ g}/\text{min}$ 、TMOS のキャリアガスとしての $N_2=10 \text{ SLM}$ 、 $H_2O=1.0 \text{ g}/\text{min}$ 、

20 この実施例 10 の結果から、 H_2O に放電処理を行わなくても、TMOS へ H_2O を添加し、 O_2 を増量することで、実施例 4 とほぼ同等の性能（成膜速度・膜質・カバレッジ）を確保できることがわかる。

[表 3]

		比較例 4	実施例 10
Si 原料		TMOS	←
	g/min	0.2	←
O ₂	SLM	2+2	10+10
N ₂	SLM	10+10+10	10
H ₂ O	g/min	0.5+0.5	1.0
成膜速度	Å/min	900	1800
加電レージ		1	1
耐圧	MV/cm	2.4	4.6

<実施例 11>

基板温度、基板一放電処理部間距離を以下の条件としたこと以外は実施例 4と同じとし、幅150nm、深さ400nmの開口部を有するアルミニウム配線パターンを形成した基板Sの表面に成膜を行ったところ、1500Å/minの成膜速度でSiO₂膜を得ることができた。また、上記開口部を略完全に埋め込むことができた。

・基板温度：300℃

10 ・基板一放電処理部間距離＝3mm

この実施例11の結果から、本発明の酸化膜形成方法によれば、極めて狭小な開口部にも十分な膜厚を有する酸化膜を形成できることがわかる。

<実施例 12>

図17の酸化膜形成装置において、電圧印加電極11（SUS304製：幅250mm×長さ50mm×厚み20mm、固体誘電体：アルミナ）と接

15

- 地電極 1 2 (SUS 304 製：幅 250 mm×長さ 50 mm×厚み 20 mm、
固体誘電体：アルミナ) とを 1 mm の間隔 (プラズマ空間 P) をあけて配置
した。また、接地電極 1 2 に対して対向平板 2 1 (SUS 304 製：幅 25
0 mm×長さ 50 mm×厚み 20 mm) を 1 mm の間隔をあけて配置してガ
5 ス通過路 20 を形成した。

[処理条件]

反応ガス： $O_2 = 5 \text{ SLM}$

原料ガス：TEOS = 0.2 g/min、 $N_2 = 10 \text{ SLM}$

基板：Si ウェーハ (8 inch)

- 10 基板—電極間距離 = 4 mm

印加電界：5 kHz、15 kV のパルス電界 (パルス幅 10 μs)

基板の搬送速度：200 mm/min

基板温度：350°C

- 15 以上の装置構成・条件にて、基板 S の表面に成膜を行ったところ、膜厚 1
000 Å (成膜速度 = 1000 Å/min) の SiO_2 膜を得ることができ
た。

<実施例 13>

- 図 18 の酸化膜形成装置において、対向平板 23 の下端面と基板 S との間
20 の距離を 0.5 mm とし、電圧印加電極 2 側の排気機構 6 による排気コンダ
クタンスに対して、対向平板 23 側の排気機構 6 による排気コンダクタンス
を 1/4 にした。それ以外の構成及び成膜条件は実施例 12 と同じとして、
基板 S の表面に成膜を行ったところ、膜厚 1000 Å (成膜速度 = 1000
Å/min) の SiO_2 膜を得ることができた。

<実施例 14>

図 19 の酸化膜形成装置において、各電圧印加電極 11, 11 (SUS 304 製: 幅 250 mm × 長さ 50 mm × 厚み 20 mm、固体誘電体: アルミナ) と各接地電極 12, 12 (SUS 304 製: 幅 250 mm × 長さ 50 mm × 厚み 20 mm、固体誘電体: アルミナ) とを 1 mm の間隔 (プラズマ空間 P1, P2) をあけて配置した。また、2 枚の接地電極 12, 12 を 1 mm の間隔をあけて配置してガス通過路 20 を形成した。

[処理条件]

反応ガス: $O_2 = 10 \text{ SLM}$ (プラズマ空間 P1)、 $O_2 = 10 \text{ SLM}$ (プラズマ空間 P2)

原料ガス: $TEOS = 0.2 \text{ g/min}$ 、 $N_2 = 10 \text{ SLM}$

基板: Si ウェーハ (8 inch)

基板 - 電極間距離 = 4 mm

印加電界: 5 kHz、15 kV のパルス電界 (パルス幅 10 μs)

15 基板の搬送速度: 200 mm/min

基板温度: 350 °C

以上の装置構成・条件にて、基板 S の表面に成膜を行ったところ、約 700 Å/min の成膜速度で SiO_2 膜を得ることができた。また、印加電界の放電周波数を変更 (0 ~ 6 kHz) して成膜を行った。その成膜結果 (放電周波数と成膜速度の関係) を図 22 に示す。

<比較例 5>

図 21 に示すように、排気機構を設けていない酸化膜形成装置を用いた。それ以外の装置構成・成膜条件は実施例 12 と同じとして、基板 S の表面に

成膜を行ったところ、約 $500 \text{ \AA}/\text{min}$ の成膜速度で SiO_2 膜を得ることができた。また、印加電界の放電周波数を変更 ($0 \sim 5 \text{ kHz}$) して成膜を行ったところ、図 23 に示すような成膜結果 (放電周波数と成膜速度の関係) が得られた。

5 <実施例 14 と比較例 5 の比較>

比較例 5 (従来型の酸化膜形成装置) では、成膜速度が約 $500 \text{ \AA}/\text{min}$ が限界であったのが、実施例 14 (図 19 の酸化膜形成装置) では、約 $700 \text{ \AA}/\text{min}$ まで成膜速度が増加している。また、比較例 5 では、放電周波数を上げると、気層反応が進みすぎて成膜速度が低下する現象が見られる

10 が、実施例 14 では、そのような現象は見当たらない。

尚、実施例 14 において、原料ガス (金属含有ガス) の濃度を高めるとともに、放電条件を最適化することで、 $5000 \sim 10000 \text{ \AA}/\text{min}$ の高い成膜速度が得られることも判明した。

以上説明したように、本発明によれば、TMOS、MTMOS 等のシリコン含有ガスからなる原料ガスと、放電処理した O_2 、 N_2O 等の酸化性ガスからなる反応ガスとを、基板表面付近で混合するようにしているので、原料ガスが成膜反応に効率的に使われ、電極付着物や不純物の発生を防ぐことができる。

よって、常圧下での CVD 法においても、膜質・カバレッジ性が良好な酸化膜を速い成膜速度で形成することができ、しかもメンテナンス間隔を長くすることができる。

さらに、TMOS、MTMOS 等のシリコン含有ガスからなる原料ガスと、放電処理した O_2 、 N_2O 等の酸化性ガスからなる反応ガスに、放電処理した H_2O または放電処理しない H_2O を添加すれば、常圧下での CVD 法におい

て、膜質・カバレッジ性がより良好な酸化膜を速い成膜速度で形成することができる。

又、プラズマ空間通過後の反応ガスと原料ガスとの合流ガスを基板の被処理面に沿って流れるガス流とすることで、合流したガスが混合する時間と反応に必要な時間が確保され、その反応は基板のすぐ側で行われるため、優先的に薄膜形成に消費されることになる。

よって、原料ガスを無駄にせず、成膜速度を更に高めることができる。

本発明において、原料としてTMOSまたはMTMOSを用いれば、シリコンガスに比較してガスのハンドリングが容易であり、さらに、一般に広く利用されているTEOSよりもTMOSやMTMOSの沸点が低くて気化が容易であるという利点がある。また、添加物であるH₂Oのハンドリングも容易である。さらに、基板を電界中に入れる必要がないため基板にダメージを与えることなく、成膜処理を行うことができるという利点もある。

15 産業上の利用可能性

本発明の酸化膜形成方法及び装置は、シリコンウェーハ、電子回路基板等の基板の表面にシリコン酸化膜(SiO₂)等を形成するのに有効に利用することができる。

請 求 の 範 囲

1. 大気圧近傍の圧力条件でのCVD法により基板の表面に酸化膜を形成する方法であって、原料ガス(A)、反応ガス(B)という2成分のプロセスガスを使用し、それら2成分のプロセスガス(A)、(B)のうち、プロセスガス(B)を放電処理し、その放電処理をしたプロセスガス(B)に、放電処理をしていないプロセスガス(A)を基板表面付近で合流させ、混合することを特徴とする酸化膜形成方法。
2. 大気圧近傍の圧力条件でのCVD法により基板の表面に酸化膜を形成する方法であって、原料ガス(A)、反応ガス(B)、 H_2O ガス(C)という3成分のプロセスガスを使用し、それら3成分のプロセスガス(A)～(C)のうち、プロセスガス(B)を放電処理し、その放電処理をしたプロセスガス(B)に、放電処理をしていないプロセスガス(A)及びプロセスガス(C)を基板表面付近で合流させ、混合することを特徴とする酸化膜形成方法。
3. 大気圧近傍の圧力条件でのCVD法により基板の表面に酸化膜を形成する方法であって、原料ガス(A)、反応ガス(B)、 H_2O ガス(C)という3成分のプロセスガスを使用し、それら3成分のプロセスガス(A)～(C)のうち、プロセスガス(B)とプロセスガス(C)とをそれぞれ個別に放電処理し、それら放電処理をしたプロセスガス(B)及びプロセスガス(C)に、放電処理をしていないプロセスガス(A)を基板表面付近で合流させ、混合することを特徴とする酸化膜形成方法。
4. 大気圧近傍の圧力条件でのCVD法により基板の表面に酸化膜を形成する方法であって、原料ガス(A)、反応ガス(B)、 H_2O ガス(C)とい

う 3 成分のプロセスガスを使用し、それら 3 成分のプロセスガス (A) ~ (C) のうち、プロセスガス (B) とプロセスガス (C) とを混合した混合ガスを放電処理し、その放電処理をした混合ガスに、放電処理をしていないプロセスガス (A) を基板表面付近で合流させ、混合することを特徴とする

5 酸化膜形成方法。

5. 大気圧近傍の圧力条件での CVD 法により基板の表面に酸化膜を形成する方法であって、原料ガス (A)、反応ガス (B)、 H_2O ガス (C) という 3 成分のプロセスガスを使用し、それら 3 成分のプロセスガス (A) ~ (C) のうち、プロセスガス (B) を放電処理し、その放電処理をしたプロ

10 セスガス (B) に、放電処理をしていないプロセスガス (A) とプロセスガス (C) との混合ガスを基板表面付近で合流させ、混合することを特徴とする酸化膜形成方法。

6. 前記原料ガス (A) は、TMOS、MTMOS 等のシリコン含有ガスであることを特徴とする請求項 15 ~ 19 のいずれかに記載の酸化膜形成方法。

15 7. 前記反応ガス (B) は、 O_2 、 N_2O 等の酸化性ガスであることを特徴とする請求項 15 ~ 20 のいずれかに記載の酸化膜形成方法。

8. さらに、TMP、TEP 等のリン含有ガス及び／又は TMB、TEB 等のボロン含有ガス (D) というプロセスガスを供給するガス供給源を備え、プロセスガス (D) をプロセスガス (A) と混合して使用することを特徴と

20 する請求項 15 ~ 21 のいずれかに記載の酸化膜形成方法。

9. 前記合流ガスが基板の被処理面に沿って流れるガス流を形成するようにしたことを特徴とする請求項 1 ~ 8 のいずれかに記載の酸化膜形成方法。

10. 排気機構により、前記合流ガスが基板の被処理面に沿って流れるガス流を形成するように排気制御を行うことを特徴とする請求項 9 に記載の酸化

膜形成方法。

- 1 1. 前記原料ガスと反応ガスの導入流量の合計流量と、基板の被処理面に沿って流れるガス流の流量が略同量であることを特徴とする請求項9又は10に記載の酸化膜形成方法。
- 5 1 2. 大気圧近傍の圧力条件でのCVD法により基板の表面に酸化膜を形成する装置であって、原料ガス(A)、反応ガス(B)という2成分のプロセスガスを供給するガス供給源と、放電処理部を備え、前記2成分のプロセスガス(A)、(B)のうち、プロセスガス(B)を放電処理部にて放電処理を行い、その放電処理をしたプロセスガス(B)に、プロセスガス(A)を
- 10 放電処理せずに、基板表面付近で合流させ、混合するように構成されていることを特徴とする酸化膜形成装置。
- 1 3. 大気圧近傍の圧力条件でのCVD法により基板の表面に酸化膜を形成する装置であって、原料ガス(A)、反応ガス(B)、 H_2O ガス(C)という3成分のプロセスガスを供給するガス供給源と、放電処理部を備え、前
- 15 記3成分のプロセスガス(A)～(C)のうち、プロセスガス(B)を放電処理部にて放電処理を行い、その放電処理をしたプロセスガス(B)に、プロセスガス(A)及びプロセスガス(C)を放電処理せずに、基板表面付近で合流させ、混合するように構成されていることを特徴とする酸化膜形成装置。
- 20 1 4. 大気圧近傍の圧力条件でのCVD法により基板の表面に酸化膜を形成する装置であって、原料ガス(A)、反応ガス(B)、 H_2O ガス(C)という3成分のプロセスガスを供給するガス供給源と、放電処理部を備え、前記3成分のプロセスガス(A)～(C)のうち、プロセスガス(B)とプロセスガス(C)とをそれぞれ個別の放電処理部にて放電処理を行い、それら

放電処理をしたプロセスガス (B) 及びプロセスガス (C) に、プロセスガス (A) を放電処理せずに、基板表面付近で合流させ、混合するように構成されていることを特徴とする酸化膜形成装置。

- 1 5. 大気圧近傍の圧力条件での CVD 法により基板の表面に酸化膜を形成する装置であって、原料ガス (A)、反応ガス (B)、 H_2O ガス (C) という 3 成分のプロセスガスを供給するガス供給源と、放電処理部を備え、前記 3 成分のプロセスガス (A) ~ (C) のうち、プロセスガス (B) とプロセスガス (C) とを混合した混合ガスを放電処理部にて放電処理を行い、その放電処理をした混合ガスに、プロセスガス (A) を放電処理せずに、基板表面付近で合流させ、混合するように構成されていることを特徴とする酸化膜形成装置。

- 1 6. 大気圧近傍の圧力条件での CVD 法により基板の表面に酸化膜を形成する装置であって、原料ガス (A)、反応ガス (B)、 H_2O ガス (C) という 3 成分のプロセスガスを供給するガス供給源と、放電処理部を備え、前記 3 成分のプロセスガス (A) ~ (C) のうち、プロセスガス (B) を放電処理部にて放電処理を行い、その放電処理をしたプロセスガス (B) に、プロセスガス (A) とプロセスガス (C) との混合ガスを放電処理せずに、基板表面付近で合流させ、混合するように構成されていることを特徴とする酸化膜形成装置。

- 20 1 7. 前記原料ガス (A) は、TMOS、MTMOS 等のシリコン含有ガスであることを特徴とする請求項 1 2 ~ 1 6 のいずれかに記載の酸化膜形成装置。

- 1 8. 前記反応ガス (B) は、 O_2 、 N_2O 等の酸化性ガスであることを特徴とする請求項 1 2 ~ 1 7 のいずれかに記載の酸化膜形成装置。

19. CVD法に使用するプロセスガスのうち、前記プロセスガス（B）の量がプロセスガス全体の50重量%以上であり、かつ、前記プロセスガス（A）と前記プロセスガス（C）との重量比〔プロセスガス（A）／プロセスガス（C）〕が1/100～1/0.02であることを特徴とする請求項
- 5 12～18のいずれかに記載の酸化膜形成装置。
20. 前記3成分のプロセスガスの供給総量が1～300SLMであることを特徴とする請求項12～19のいずれかに記載の酸化膜形成装置。
21. さらに、TMP、TEP等のリン含有ガス及び／又はTMB、TEB等のボロン含有ガス（D）というプロセスガスを供給するガス供給源を備え、
- 10 プロセスガス（D）をプロセスガス（A）と混合して使用することを特徴とする請求項12～20のいずれかに記載の酸化膜形成装置。
22. 前記放電処理部と基板載置部に載置された基板表面との距離が0.5～30mmであることを特徴とする請求項12～21のいずれかに記載の酸化膜形成装置。
- 15 23. 基板を載置する基板載置部と前記放電処理部とを相対的に一方向に又は両方向に移動させることにより、基板を相対的に片道搬送又は往復搬送できるようにするとともに、その基板搬送経路の途中に放電処理しないプロセスガスのガス噴出口を配置し、そのガス噴出口の基板搬送方向に対して前方部及び後方部に放電処理したプロセスガスのガス噴出口を配置したことを特
- 20 徴とする請求項12～22のいずれかに記載の酸化膜形成装置。
24. 前記基板搬送方向に対して前方部及び後方部に配置したガス噴出口から噴出される放電処理したプロセスガスは、同一のプロセスガスであることを特徴とする請求項23に記載の酸化膜形成装置。
25. 前記反応ガスと原料ガスとの合流ガスが流れる方向を排気制御する排

気機構を備えていることを特徴とする請求項 1 2 から 2 4 記載の酸化膜形成装置。

2 6 . 前記排気機構が、前記反応ガスと原料ガスが合流する個所から、合流ガスの流路を隔てた側方にあつて、プラズマ空間に近い側に配置されている

5 ことを特徴とする請求項 2 5 に記載の酸化膜形成装置。

2 7 . 前記排気機構が前記合流個所の両側に配置されており、その合流個所から排気機構に至る合流ガス流路のうち、プラズマ空間に近い側の流路のコンダクタンスが小さくなるように構成されていることを特徴とする請求項 2 5 に記載の酸化膜形成装置。

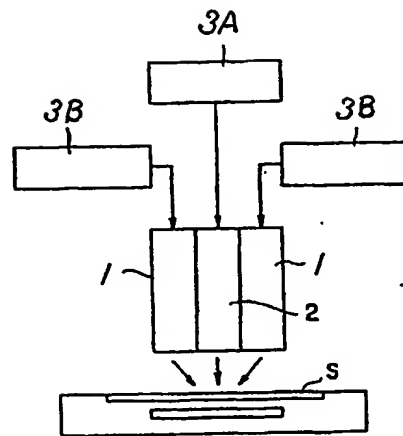
10 2 8 . 請求項 2 5 ～ 2 7 のいずれかに記載の酸化膜形成装置において、被処理面に沿った合流ガス流路を形成するためのガス整流板が設けられていることを特徴とする酸化膜形成装置。

2 9 . 請求項 2 8 に記載の酸化膜形成装置において、セラミック多孔質製のガス整流板が設けられており、このガス整流板から不活性ガスを吹き出すよ

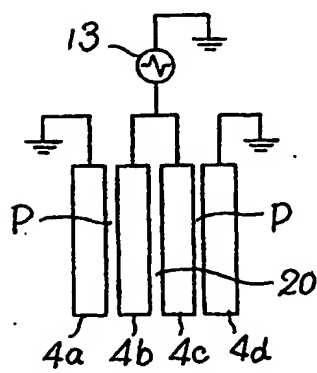
15 うに構成されていることを特徴とする酸化膜形成装置。

1 / 1 2

☒ 1



☒ 2



2 / 1 2

図 3

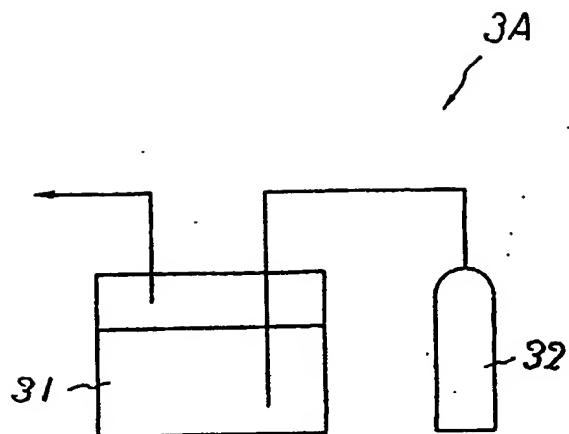
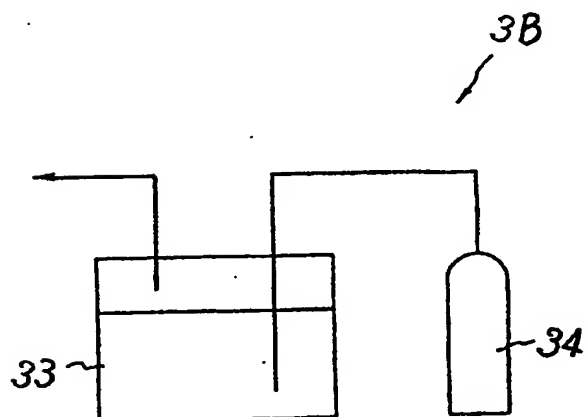


図 4



3 / 1 2

図 5

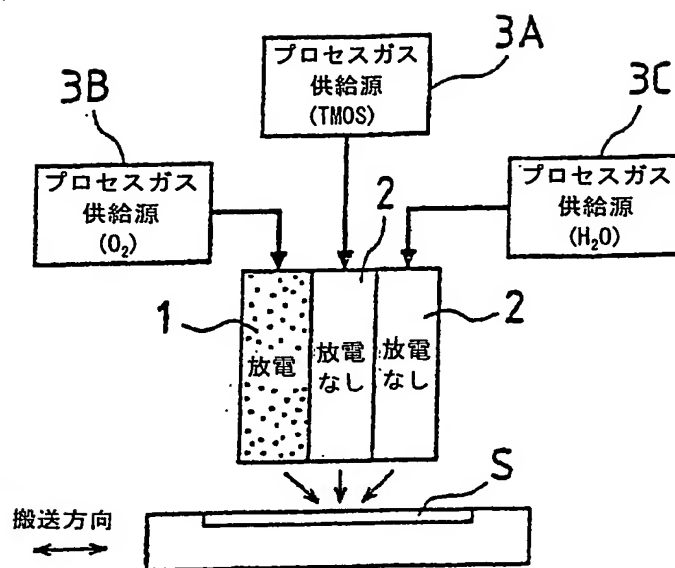
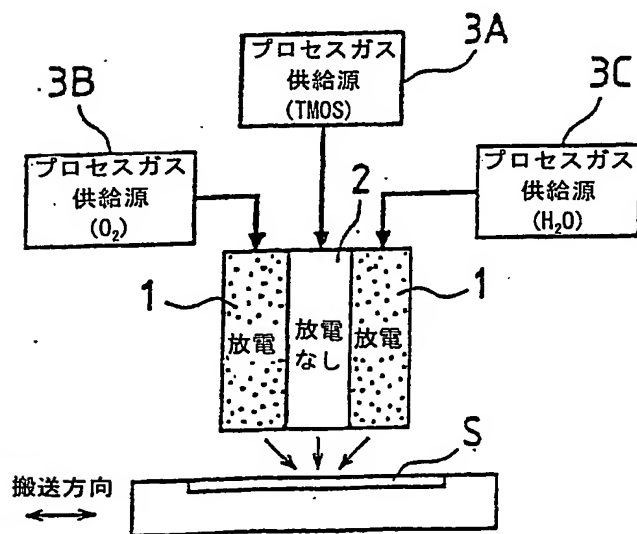


図 6



4 / 1 2

図 7

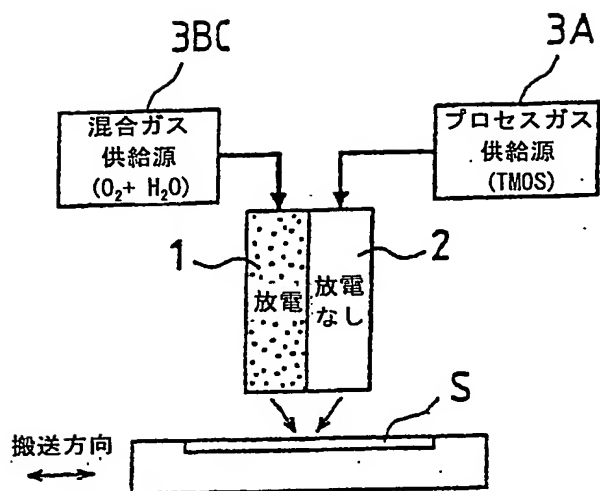
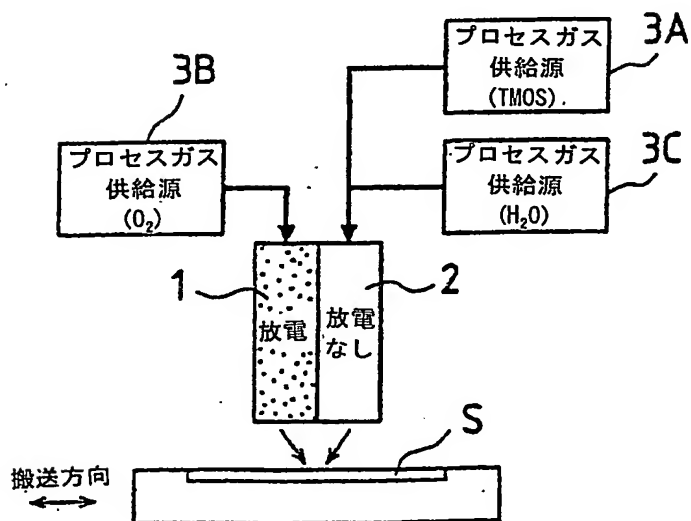


図 8



5 / 12

図 9

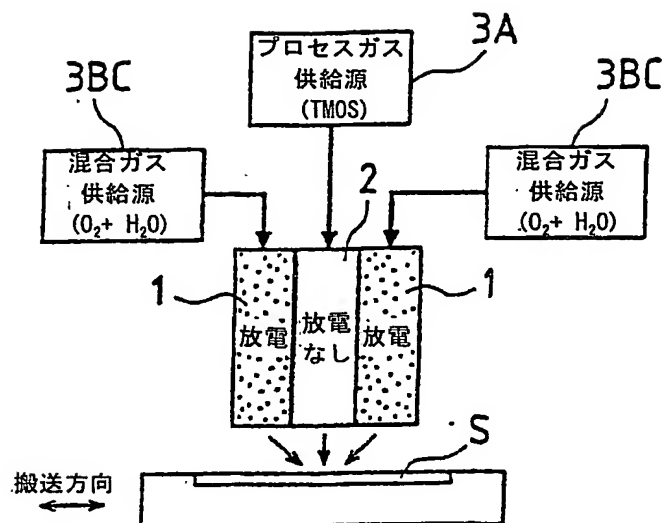


図 10

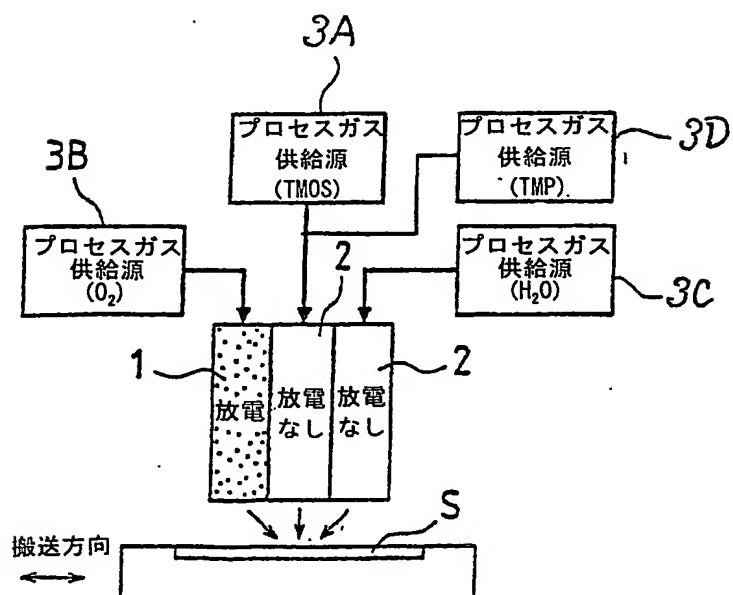


図 1 1

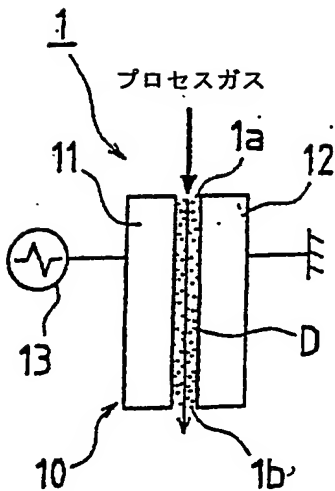
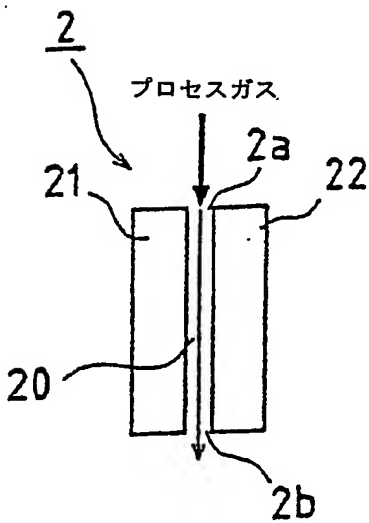


図 1 2



7 / 1 2

図 1 3

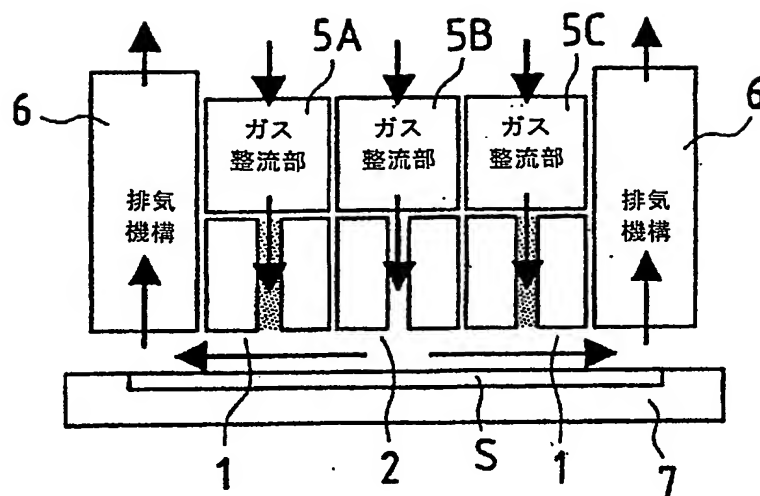


図 1 4

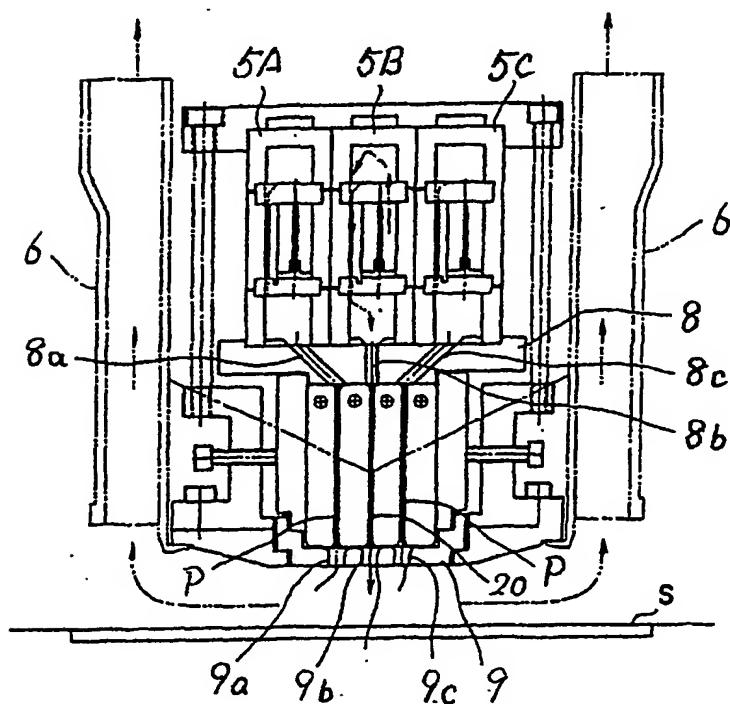


図 15

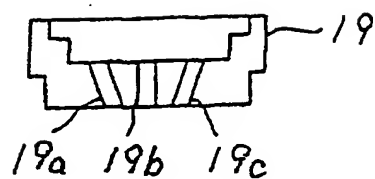
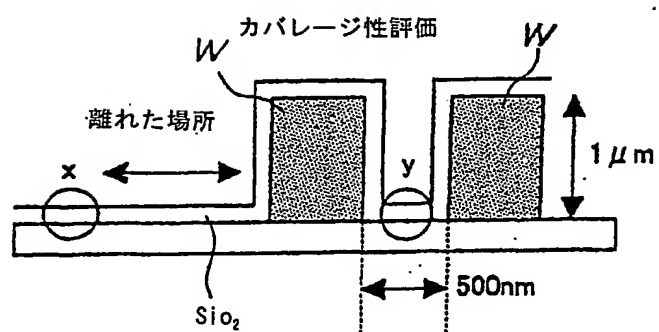


図 16



10/12

図 19

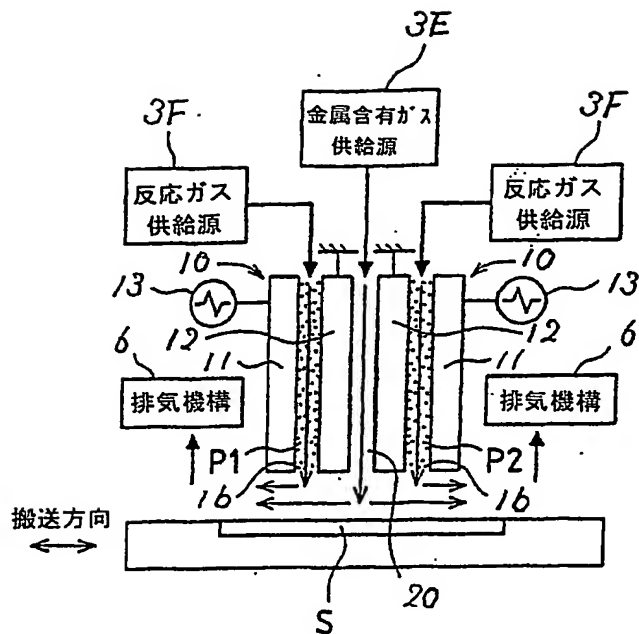
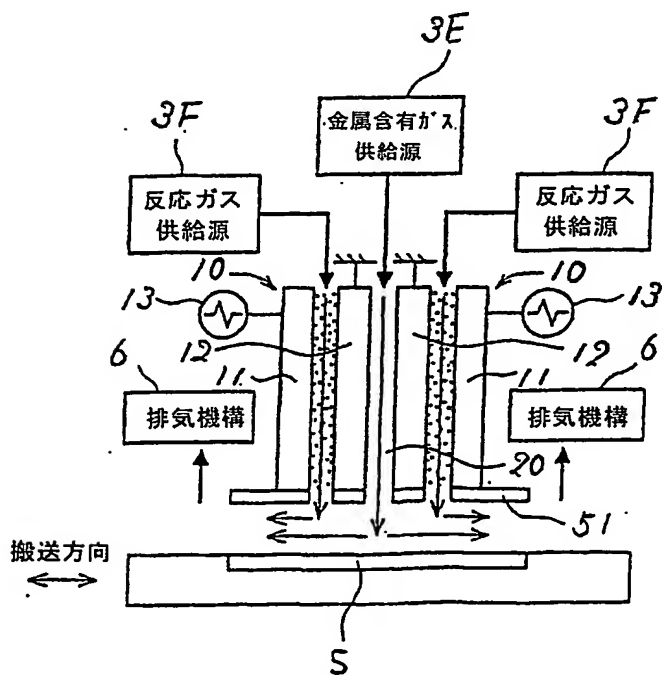


図 20



11/12

図 2 1

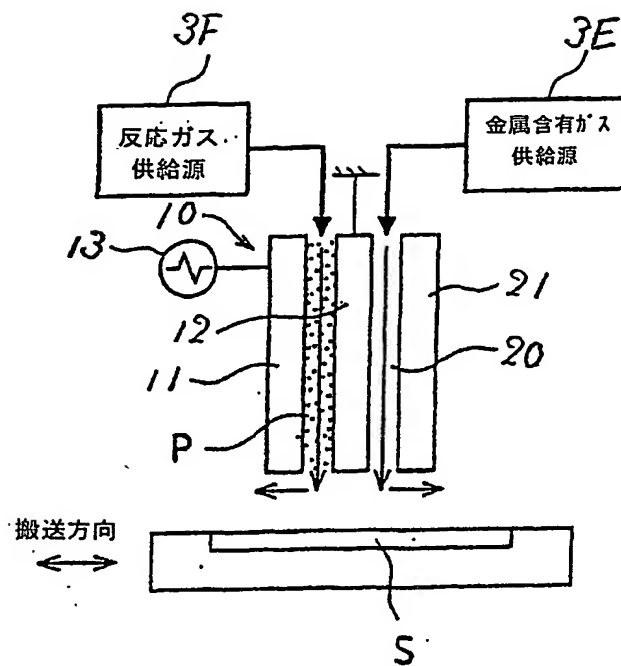
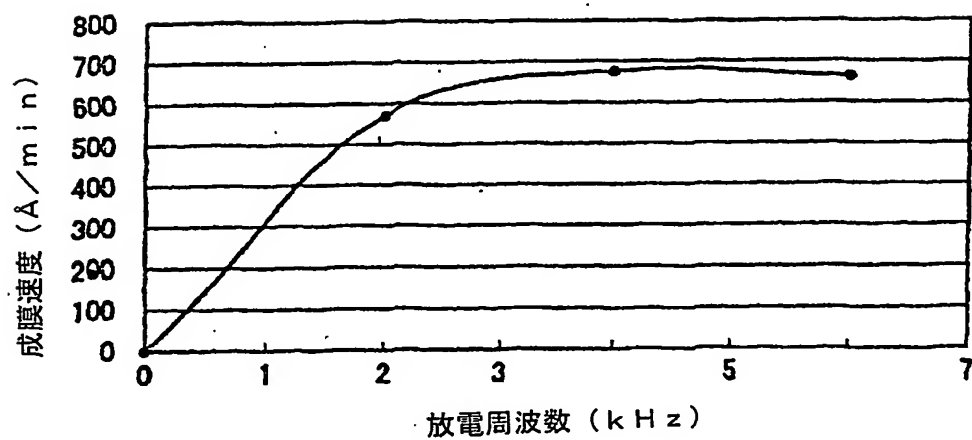
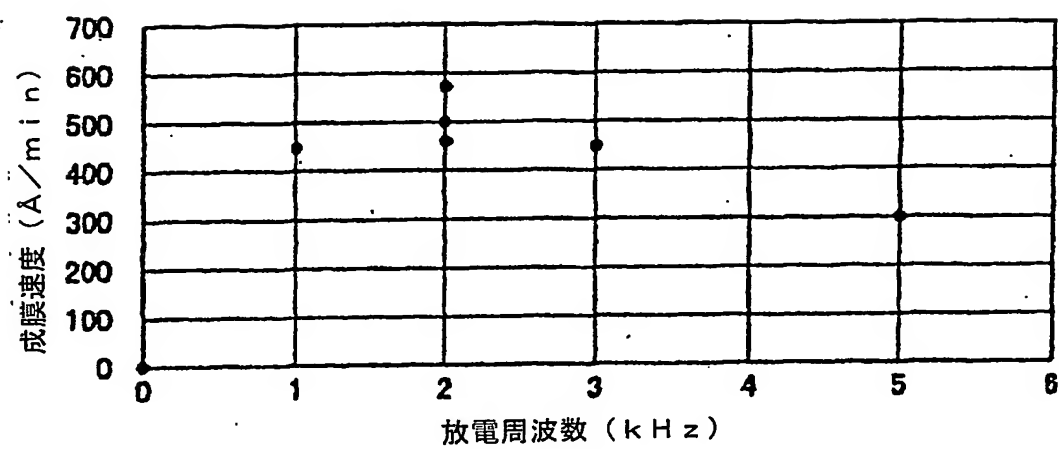


図 2 2



1 2 / 1 2

図 2 3



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP03/07548

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl.⁷ H01L21/31, H01L21/316, C23C16/42, H05H1/42

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int.Cl.⁷ H01L21/31, H01L21/316, C23C16/42, H05H1/42

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho	1922-1996	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2003
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2003	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2003

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X Y A	JP 9-059777 A (Sekisui Chemical Co., Ltd.), 04 March, 1997 (04.03.97), Par. Nos. [0038], [0051] to [0052] (Family: none)	1, 9, 11-12, 22 4, 6-10, 15, 17-21, 25-29 2-3, 5, 13-14, 16, 23-24
Y	JP 8-279505 A (ULVAC Japan Ltd.), 22 October, 1996 (22.10.96), Claims 1, 2 (Family: none)	4, 6-7, 15, 17-20
Y	JP 2002-151507 A (Sekisui Chemical Co., Ltd.), 24 May, 2002 (24.05.02), Par. No. [0034] (Family: none)	8, 21

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C.☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:
 "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
 "E" earlier document but published on or after the international filing date
 "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
 "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
 "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
 "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
 "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
 "&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search
09 September, 2003 (09.09.03)Date of mailing of the international search report
24 September, 2003 (24.09.03)Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

PCT/JP03/07548

International Association No.

PCT/JP03/07548

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int.Cl^H H01L21/31、H01L21/316、C23C16/42、H05H1/42

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int.Cl^H H01L21/31、H01L21/316、C23C16/42、H05H1/42

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報 1922-1996年
 日本国公開実用新案公報 1971-2003年
 日本国登録実用新案公報 1994-2003年
 日本国実用新案登録公報 1996-2003年

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
X Y A	JP 9-059777 A (積水化学工業株式会社) 1997. 03. 04、【0038】、【0051】-【0052】 (ファミリーなし)	1, 9, 11-12, 22 <u>4, 6-10, 15, 17</u> <u>-21, 25-29</u> <u>2-3, 5, 13-14,</u> <u>16, 23-24</u>
Y	JP 8-279505 A (日本真空技術株式会社) 1996. 10. 22、請求項1、請求項2 (ファミリーなし)	4, 6-7, 15, 17- 20
Y	JP 2002-151507 A (積水化学工業株式会社) 20	8, 21

☒ C欄の続きにも文献が列挙されている。☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

- 「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの
 「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの
 「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)
 「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
 「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

- 「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの
 「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの
 「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの
 「&」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

09.09.03

国際調査報告の発送日

24.09.03

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/JP)

郵便番号100-8915

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

加藤 浩一



4E

8617

電話番号 03-3581-1101 内線 3423

C (続き) 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
Y	02.05.24、【0034】(ファミリーなし) JP 2002-158219 A (積水化学工業株式会社) 20 02.05.31、図1 (ファミリーなし)	9-10, 25-29
EX	JP 2003-249492 A (コニカ株式会社) 2003. 09.05、【0018】、【0024】-【0025】、【00 27】、【0048】-【0054】、図7 (ファミリーなし)	1, 6-12, 17-29